

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«Харківський політехнічний інститут»

В. Л. Авраменко, Л. П. Підгорна, Г. М. Черкашина

П Р А К Т И К У М
З САНІТАРНО-ХІМІЧНИХ
ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНО-ГІГІЄНИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ПОЛІМЕРНИХ ТА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

для студентів хіміко-технологічних спеціальностей
вищих навчальних закладів

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 3 від 30.10..2020 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2021

УДК 678.6.7:543:614.37
А88

Автори:

В. Л. Авраменко, канд. техн. наук, проф.;
Л. П. Підгорна, канд. техн. наук, доц.;
Г. М. Черкашина, канд. техн. наук, доц.

Рецензенти:

Кричковська Л. В., д-р техн. наук, професор,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
кафедра органічного синтезу та нанотехнологій;
Овдієнко Ю. В., провідний хімік відділу контролю якості ТОВ «ФК «Здоров'я»»

Авраменко В. Л.

А88 Практикум з санітарно-хімічних та експлуатаційно-гігієнічних властивостей полімерних та композиційних матеріалів / В. Л. Авраменко, Л. П. Підгорна, Г. М. Черкашина. – Харків : НТУ «ХПІ», 2021. – 140 с.

ISBN 978-

Викладено теоретичні положення стосовно особливостей оцінки санітарно-хімічних та гігієнічних властивостей будь-якого типу полімеру та композиційного матеріалу на його основі, вміщено вказівки до виконання лабораторних робіт з визначення можливості використання даного типу полімеру в контакті з харчовими продуктами, медичними препаратами, в побуті або в контакті з живим організмом безпосередньо.

Призначено для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Іл. 1. Табл. 16. Бібліогр.: 43 назви.

УДК 678.6.7:543:614.37

© Авраменко В. Л., Підгорна Л. П.,
Черкашина Г. М., 2021

© НТУ «ХПІ», 2021

ISBN 978-

ЗМІСТ

Вступ	7
1. Основи санітарно-хімічного аналізу полімерних матеріалів	11
2. Органолептичний аналіз водних витяжок з полімерів	16
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	<i>16</i>
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	<i>19</i>
Лабораторна робота 2.1	
Органолептичний аналіз водних витяжок з полімерів	19
2.1.1. Отримання витяжок з полімерних зразків у модельні середовища	19
2.1.2. Визначення кольору витяжки з полімеру	20
2.1.3. Визначення запаху й присмаку витяжки з полімеру	20
2.1.4. Визначення прозорості витяжки з полімеру	21
3. Визначення окисності водних витяжок з полімерів	23
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	<i>23</i>
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	<i>25</i>
Лабораторна робота 3.1	
Визначення окисності біхроматним методом	25
Лабораторна робота 3.2	
Визначення окисності йодатним методом	26
Лабораторна робота 3.3	
Визначення відновних домішок у водних витяжках з полімерів	28
4. Загальні методи аналізу токсичних речовин, що виділяються з пластмас у рідкі середовища та в повітряне середовище	30
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	<i>30</i>
5. Санітарно-гігієнічні і токсикологічні дослідження окремих полімерів	37
5.1. Поліолефіни	37
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	<i>37</i>
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	<i>44</i>
Лабораторна робота 5.1.1	
Визначення формальдегіду у водних витяжках з полімерів	44
Лабораторна робота 5.1.2	
Визначення вмісту вільного формальдегіду в готових виробах з полімерів	46
Лабораторна робота 5.1.3	
Визначення ізопропілового спирту у водних витяжках з полімерів	48
Лабораторна робота 5.1.4	
Визначення метилового спирту з хромотроповою кислотою	50
Лабораторна робота 5.1.5	
Визначення метилового спирту з фуксинсірчистою кислотою	52

5.2. Полістирол і кополімери стиролу	54
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	54
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	58
Лабораторна робота 5.2.1	
Визначення стиролу у витяжках з полістирольних пластиків	58
Лабораторна робота 5.2.2	
Визначення пластифікаторів у водних витяжках з полістирольних пластиків або в модельних середовищах	60
Лабораторна робота 5.2.3	
Визначення пластифікаторів у спиртових витяжках з полістирольних пластиків	61
Лабораторна робота 5.2.4	
Визначення стиролу за його нітруванням	63
5.3. Полівінілхлорид	64
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	64
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	67
Лабораторна робота 5.3.1	
Визначення бромованих речовин у водних витяжках з полівінілхлоридних пластиків	67
5.4. Полієфіри	69
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	69
5.4.1. Поліетилентерефталат (ПЕТФ)	69
5.4.2. Полікарбонати	70
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	71
Лабораторна робота 5.4.1	
Визначення дифенілолпропану	71
5.5. Поліаміди	73
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	73
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	75
Лабораторна робота 5.5.1	
Визначення ϵ -капролактаму у водних витяжках з поліаміду 6 або в модельних середовищах	75
Лабораторна робота 5.5.2	
Визначення 1,6-гексаметилендіаміну і етилендіаміну у водних витяжках з поліамідів	77
Лабораторна робота 5.5.3	
Якісне визначення ϵ -капролактаму у водних витяжках з поліамідів	78
5.6. Поліуретани	80
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	80
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	81
Лабораторна робота 5.6.1	
Визначення толуїлендіізоціанату у витяжках з поліуретанів	81

Лабораторна робота 5.6.2	
Визначення 4,4'-дифенілметандіізоціанату у витяжках з поліуретанів	82
5.7. Кремнійорганічні полімери і фторопласти	84
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	84
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	86
Лабораторна робота 5.7.1	
Фотометричний метод аналізу полісилоксанів	86
5.8. Полімери й кополімери на основі вінілацетату	88
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	88
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	89
Лабораторна робота 5.8.1	
Визначення вінілацетату в полівінілацетаті	89
Лабораторна робота 5.8.2	
Визначення вінілацетату у водних і водно-спиртових витяжках з полівінілацетату	90
5.9. Поліакрилати	92
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	92
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	93
Лабораторна робота 5.9.1	
Спектрофотометричний метод визначення метилметакрилату	93
Лабораторна робота 5.9.2	
Колориметричний метод визначення метилметакрилату в модельних середовищах	95
5.10. Епоксидні полімери	97
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	97
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	99
Лабораторна робота 5.10.1	
Колориметричний метод визначення епіхлоргідрину у водних витяжках з епоксидних полімерів або в модельних середовищах	99
Лабораторна робота 5.10.2	
Колориметричний метод визначення поліетиленполіаміну та триетилентетраміну у водних витяжках або модельних середовищах	101
5.11. Феноло- і аміно-альдегідні олігомери і пластмаси	103
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	103
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	105
Лабораторна робота 5.11.1	
Визначення вільного фенолу у феноло-формальдегідних олігомерах	105
Лабораторна робота 5.11.2	
Визначення меламіну в меламіно-формальдегідних олігомерах	108

5.12. Ефіри целюлози та поліетиленоксиди	109
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	109
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	110
Лабораторна робота 5.12.1	
Фотоелектроколориметричне визначення оцтової кислоти	
в триацетатах целюлози	110
6. Мікробіологічні і гігієнічні дослідження пластмас	113
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	113
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	117
Лабораторна робота 6.1	
Визначення загального мікробного числа (ЗМЧ) питної води	117
Лабораторна робота 6.2	
Визначення загального мікробного числа (ЗМЧ) поверхні	
пластмасового виробу методом агарових заливок (за Сомовим)	118
Лабораторна робота 6.3	
Визначення загального мікробного числа (ЗМЧ) поверхні	
пластмасового виробу методом змивів	118
7. Основні методи фізико-гігієнічних досліджень будівельних	
 матеріалів із пластмас	120
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	120
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	124
Лабораторна робота 7.1	
Визначення пористості будівельного пінополімеру, гігроскопічності	
та водопоглинання полімерів	124
8. Фізико-гігієнічні методи дослідження одягу із синтетичних тканин	127
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	127
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	129
Лабораторна робота 8.1	
Фізико-гігієнічні дослідження одягу із синтетичних волокон	129
9. Санітарні правила і норми під час виробництва і експлуатації	
 виробів з полімерів для дітей	131
<i>ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</i>	131
<i>ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА</i>	134
Лабораторна робота 9.1	
Визначення стійкості полімерних іграшок до дії слини і поту	134
Лабораторна робота 9.2	
Органолептичний аналіз водних витяжок з полімерних іграшок	135
Список джерел інформації	137

ВСТУП

Сучасні пластичні маси – високоякісні замітники природної сировини. Деякі з них мають такі цінні властивості, яких немає навіть у природних матеріалах. У тому числі вони характеризуються і низкою гігієнічних переваг: виробни з них менше забруднюються, краще очищуються і т. ін.

У теперішній час пластмаси широко використовуються для виготовлення виробів, які безпосередньо контактують з людиною. Це упаковка харчових продуктів і медикаментів, деталі машин для харчової і медичної промисловості, труби для господарсько-питного водопостачання, ємності для зберігання води, одяг, взуття, предмети побуту, меблі й будівельні матеріали та ін.

Проте, незважаючи на великий економічний ефект, який досягається при впровадженні в промисловість і побут полімерних матеріалів і пластичних мас, не слід забувати про хімічну небезпеку, що може виникати при їх використанні.

Як відомо, пластмаси містять чимало хімічних сполук (залишки каталізаторів, ініціаторів, розчинників, пігменти, барвники, пластифікатори і різні стабілізуючі добавки, продукти можливих окислювальних процесів і т. ін.), які при контакті з харчовими продуктами, ліками, косметичними засобами можуть мігрувати в них і потрапляти в організм людини.

Перебуваючи в навколишньому середовищі у відносно малих концентраціях, мігруючі компоненти, потрапляючи в організм, можуть не викликати гострих захворювань, але при цьому можлива їх повільна дія і виникнення хронічних захворювань.

У зв'язку з цим важливою гігієнічною і соціальною проблемою є за забезпечення ефективного контролю за безпекою виробництва таких пластмас, їх переробки і експлуатації.

Санітарно-хімічний аналіз пластмас включає комплекс питань – гігієнічних, токсикологічних, хіміко-аналітичних, технічних та ін., спрямованих на усунення реальних і потенційно небезпечних хімічних чинників, пов'язаних з отриманням, переробкою і застосуванням полімерних матеріалів та виробів з них.

Санітарно-хімічні та гігієнічні дослідження полімерів обов'язково входять до системи випробувань готової продукції, призначеної для використання в харчовій промисловості, водопостачанні, побуті та медицині.

Шкідливість полімерних матеріалів, у першу чергу, залежить від кількості мігруючого *мономеру*. Мономери, як правило, містять активні функціональні групи, реактивно та біологічно агресивні. В деяких випадках токсичність мономерів залежить від домішок, що їх забруднюють. Іноді токсичність мономерів може бути обумовлена продуктами взаємодії їх із киснем повітря.

Хімічна небезпека під час отримання і застосування пластичних мас визначається токсичними властивостями не тільки мономерів, але й допоміжних речовин.

Каталізаторами звичайно є лужні та лужно-земельні метали, мінеральні солі, луѓи, кислоти. Залишки каталізаторів у полімерному матеріалі визначають за зольністю.

Ініціаторами полімеризації є пероксиди, персульфати, азосполуки, алкільні похідні металів, *регуляторами* – меркаптани.

Як *розчинники* застосовують метиловий або ізопропіловий спирт, бензол, толуол, бензин та інші речовини.

Стабілізатори (антиоксиданти) звичайно вводять до складу полімерних композицій у невеликій кількості – від сотих часток відсотка до 5 %. Вони, як правило, механічно зв'язані з компонентами композиції, можуть мігрувати на поверхню полімерного матеріалу і надходити в контактуюче з виробами середовище (воду, повітря, харчові продукти).

Пластифікатори, що додаються в деякі полімерні композиції в значних кількостях (від 10 до 60 %), звичайно не утворюють хімічних зв'язків з полімером і легко мігрують на поверхню матеріалу. Як пластифікатори використовують переважно естери з низьким тиском пари й високою температурою кипіння (естери ортофосфатної, фталевої, адипінової, себацинової та інших кислот). Пластифікатори добре розчиняються в жирах і оліях, тому можуть потрапляти /в продукти, які містять жири. Активність переходу пластифікатора в контактуючу з ним рідину особливо зростає при її нагріванні та псуванні. Під час механічної дії на поверхню полімерного матеріалу пластифікатор може забруднювати повітря приміщень.

Присутність у полімерних матеріалах пластифікаторів полегшує міграцію інших, більш токсичних за нього хімічних сполук. Відомо, що токсичні оловоорганічні стабілізатори можуть мігрувати в значній кількості в харчові продукти в присутності навіть малих кількостей пластифікатора.

Барвники та пігменти, що застосовують для забарвлення пластмас, можуть випотівати іноді в значних кількостях. Запобігти цьому явищу можна, застосовуючи органічні та неорганічні барвники, які не розчиняються в полімері, а тому в основному немобільні. Але завжди важко підібрати барвник, який не мігрував би у воду та харчові продукти. Барвники вводять в полімерну компо-

зицію в невеликих кількостях (0,3–1 %), але 0,01–0,002 % від вмісту барвника може потрапляти в контактуючий харчовий продукт.

Призначення *мастил та антистатичних домішок* – розчинюватись в полімері й мігрувати до поверхні матеріалу в процесі його експлуатації, тому вони повинні бути нетоксичними.

Під час переробки полімерні матеріали зазнають деяких змін внаслідок впливу на них високої температури, кисню повітря, тиску тощо. Склад речовин, які утворюються під час термоокисної деструкції, часто невідомий. Тому вивчення хімічного складу продуктів термоокисної деструкції набуває особливого значення. Парогазові суміші, які утворюються під час термоокисної деструкції полімерів, містять речовини, як ті, що використані в процесі синтезу, так і ті, що утворені під час термічного розпаду. Термічна обробка полімерних матеріалів супроводжується утворенням залишкових мономерів, продуктів деполімеризації, продуктів деструкції полімерів, мономерів, пластифікуючих речовин та інших компонентів, які входять до складу полімерного матеріалу. У продуктах термоокисної деструкції полімерів звичайно міститься оксид вуглецю.

У курсах «Санітарно-хімічні властивості продукції галузі» для спеціалізації «Технологія полімерів для медичної, фармацевтичної, харчової галузей та побуту» та «Експлуатаційно-гігієнічна оцінка полімерних композиційних матеріалів» для спеціалізації «Хімічна технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів» розглядаються питання з оцінки санітарно-хімічних та гігієнічних властивостей полімерних матеріалів, які використовуються в різних напрямках промисловості та побуту.

Вивчаються методи концентрування та ідентифікації хімічних речовин, що виділяються з полімерів у повітря і рідини при контакті з харчовими продуктами, медичними препаратами, а також при контакті безпосередньо із живим організмом людини, підходи до встановлення можливості їх токсичної дії та кумуляції в організмі, можливості стимулюючої дії на розвиток мікрофлори в питній воді, харчових продуктах та інших середовищах.

Вивчається вплив складу та структури полімерної основи, параметрів технологічних процесів синтезу та переробки полімерів на санітарно-хімічні властивості отриманих виробів.

Подані у практикумі теоретичні положення та лабораторні роботи охоплюють найважливіші розділи цієї дисципліни. Виконання цих лабораторних робіт дозволить майбутнім магістрам хімічної технології освоїти сучасні методи санітарно-хімічних та гігієнічних досліджень полімерних матеріалів з метою надання рекомендацій за подальшим їх використанням у медичній, фармацевтичній, харчовій або інших галузях, в побуті або в промисловості.

У першій частині лабораторного практикуму розглядаються загальні відомості про основні підходи до санітарно-хімічного аналізу полімерних матері-

алів, етапи цих досліджень, основні поняття і класи токсичності полімерних матеріалів, методика токсикологічних досліджень, основи біологічної дії промислових ядів, мікробіологічних і гігієнічних досліджень пластмас, загальні методи аналізу токсичних речовин, що виділяються в рідкі середовища та повітря.

Друга частина лабораторного практикуму присвячена санітарно-гігієнічним і токсикологічним дослідженням окремих видів полімерів (поліолефінів, полівінілхлориду, полістиролу та кополімерів стиролу, поліамідів, поліуретанів, поліетерів, поліестерів, поліакрилатів, полімерів і кополімерів на основі вінілацетату, поліетиленоксиду, феноло- і аміноальдегідних полімерів, епоксидних полімерів, ефірів целюлози та ін.).

Розглядаються основні види токсичних речовин, що можуть виділятися при експлуатації того чи іншого полімеру, та якісні і кількісні методи аналізу цих речовин.

У третій частині практикуму значну увагу приділена основним методам фізико-гігієнічних досліджень полімерів, що використовуються для виробництва одягу, іграшок, побутових приладів, трубопроводів для питної води, будівельних матеріалів та ін.

1. ОСНОВИ САНІТАРНО-ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Санітарно-гігієнічні характеристики полімерних матеріалів – це комплекс показників, що визначають потенційну небезпеку полімерів для здоров'я людини і їх відповідність гігієнічним вимогам [1].

Основними завданнями *санітарно-хімічних досліджень* полімерів є:

- 1) виявлення ступеня небезпеки полімерів шляхом якісного та кількісного визначення складу мігруючих з них з'єднань і динаміки їх міграції;
- 2) розробка рекомендацій щодо поліпшення гігієнічних властивостей існуючих полімерів;
- 3) розробка хіміко-гігієнічних вимог до полімерів, призначених для конкретних цілей експлуатації;
- 4) розробка нових надчутливих методів аналізу хімічних речовин, що мігрують з полімерів;
- 5) розробка методів концентрування та ідентифікації хімічних речовин, що виділяються з полімерів у повітря і рідкі середовища;
- 6) встановлення динаміки і закономірностей міграції речовин з полімерних матеріалів;
- 7) розробка основних аспектів гігієнічної стандартизації полімерів.

Відповідно до санітарного законодавства України полімерні матеріали та вироби, що призначені для використання в різних галузях народного господарства, підлягають *санітарно-гігієнічній оцінці*.

Гігієнічні вимоги до виробів з полімерних матеріалів (посуду, тари, упаковки і т. ін.), призначених для контакту з харчовими продуктами, такі [2–4]:

- 1) полімерний виріб не повинен віддавати в повітряне середовище і в модельний розчин, що контактує з ним, речовини в кількостях, шкідливих для здоров'я людини, що перевищують допустимі кількості міграції (ДКМ) (табл. 1.1), а також сполуки, здатні викликати канцерогенний, мутагенний та інші віддалені ефекти;
- 2) поверхня зразка повинна бути чистою, гладкою, без раковин, тріщин, напливів, нерівностей і не липкою. Зразок не повинен мати запаху вище одного бала;
- 3) зовнішній вигляд зразка не повинен змінюватися при впливі на нього відповідних модельних розчинів, що імітують харчові продукти, а також при контакті з харчовими продуктами в процесі потрібної експлуатації;
- 4) полімерний зразок не повинен змінювати органолептичних властивостей модельних розчинів, що імітують харчові продукти, після контакту з ними за відповідних умов.

Таблиця 1.1 – Допустимий рівень шкідливих хімічних речовин, що можуть виділятися з полімерів, які використовуються в контактi з людиною

Речовина/полімер	ДКМ, мг/л
Формальдегід /поліетилен, поліпропілен та інші полімери	0,01
Гідропероксид ізопропілбензолу /поліолефіни, поліефіри	0,5
Титан (Ti ⁴⁺) /поліпропілен, поліетилен низького тиску	4,0
Вінілацетат /кополімери етилену з вінілацетатом, полівінілацетат	0,2
Стирол, α-метилстирол /полімери та кополімери стиролу, поліефіри	0,1
Акрилонітрил /кополімери стиролу з акрилонітрилом і метилметакрилатом	0,05
Метилметакрилат /кополімери стиролу з акрилонітрилом і метилметакрилатом, поліакрилати	0,01
Метилакрилат / поліакрилати	0,02
Бутилакрилат / поліакрилати	0,01
Акрилова кислота/поліакрилати	0,5
Метакрилова кислота / поліакрилати	1,0
Гідрохінон/поліакрилати	0,2
Аміак / кополімери стиролу з акрилонітрилом і метилметакрилатом, поліакрилонітрил, поліуретани	2,0
Ацетон/лакофарбові матеріали	2,0
Бутилацетат/ лакофарбові матеріали	0,3
Ізопропіловий спирт /поліолефіни	0,25
Терефталева кислота /поліетилентерефталат	0,5
Етиленгліколь / поліетилентерефталат	1,0
Капролактамі/поліамід 6	1,0
Гексаметилендіамін/поліамід 6,6	0,01
Метанол/процес деструкції низки полімерів	1,0
Дібутиллауратолово /кремнійорганічні полімери	0,01
Дібутилфталат,діоктиладипінат/полівінілхлорид	0,2
Діоктилфталат/ полівінілхлорид	0,25
Дібутилсебацінат/ полівінілхлорид	2,0
Трикрезилфосфат/ полівінілхлорид	0,005
Цинк (Zn ²⁺)/ полівінілхлорид	5,0
Свінець (Pb ²⁺)/ полівінілхлорид	0,05
Діетиленамін/епоксидні полімери	2,0
Поліетиленполіамін / епоксидні полімери	0,005
Фталєва кислота /поліефіри	1,0
Фталєвий ангідрид/ поліефіри, епоксидні полімери	0,5
Кобальт (Co ²⁺)/ поліефіри	1,0
Толуол/ лакофарбові матеріали, епоксидні полімери	0,5
Фенол/феноло-формальдегідні полімери	0,001

На підставі позитивних даних, отриманих при *санітарно-хімічному* дослідженні зразка, а також в умовах дослідної експлуатації органами санепідслужби видається дозвіл на використання виробів в умовах, в яких проводилася дослідна експлуатація.

Кожна партія виробів, дозволених для використання в харчовій промисловості і побуті, повинна мати сертифікат, в якому повинні бути вказані: завод-виробник, дата випуску, номер партії, найменування матеріалу, стандарт на матеріал і виріб, дата проведення дослідження в заводській лабораторії, прізвище відповідального за перевірку, дозвіл органів охорони здоров'я.

Методи *санітарно-гігієнічних* досліджень затверджуються Міністерством охорони здоров'я України у вигляді *методичних вказівок, інструкцій* або інших нормативних документів.

У результаті проведених експериментів видається обґрунтований висновок про можливість застосування даного полімеру в конкретній сфері використання.

В Україні такі дослідження проводять в Інституті екології і токсикології ім. Л. І. Медведя, (м. Київ) та в Інституті гігієни та медичної екології ім. О. М. Марзеєва.

Дозвіл на застосування пластмас у харчовій промисловості, будівництві житлових і громадських будівель, на транспорті і в побуті видається санітарно-епідеміологічним управлінням Міністерства охорони здоров'я України.

Застосування пластмас і виробів у *медицині* дозволяє Управління у справах нових лікарських засобів і медичної техніки Міністерства охорони здоров'я.

Санітарний нагляд за відповідністю *промислових* пластмас і виробів гігієнічним вимогам здійснюється заводськими лабораторіями та санепідстанціями в законодавчо встановленому порядку.

На Заході оцінка виробів медичного призначення (ВМП) проводиться на підставі законодавств у галузі харчових та лікарських засобів із використанням фармакопейних показників, регламентованих стандартом ISO 10993, директивами Ради Європейського Співтовариства 93/42 ЄЕС, 90/38 ЄЕС, 98/79 ЄЕС.

В основі міжнародної класифікації ВМП закладено їх призначення (характер контакту з організмом – шкіра, слизові оболонки, внутрішні середовища організму та ін.), а також тривалість контакту (короткочасний – менше 24 год, тривалий – від 24 год до 30 діб, довгочасний – більше 30 діб).

Токсиколого-гігієнічна експертиза матеріалів та ВМП в Україні здійснюється згідно вимогам «Общих методических указаний к токсиколого-гигиенической оценке полимерных материалов и изделий на их основе для медицины» [5] та з комплексом вимог методичних вказівок та інструкцій з гігієни застосування полімерних матеріалів у харчовій, будівельній промисловості, водопоста-

чанні, одягу та взуття, з урахуванням вимог міжнародного стандарту ISO 10993 і директив 93/42 ЄЕС.

В Україні для пластмас, що використовуються в харчовій промисловості, побуті, при виробництві продукції для дітей, а також в медицині, до теперішнього часу діють також санітарні норми СанПіН 42-123-4240-86, СанПіН 2.3.2.1324-03, СанПіН 42-125-4390-97, СанПіН 4.4.002-97.

Санітарно-хімічний аналіз полімерів є основою гігієнічних і токсикологічних характеристик, санітарної експертизи та гігієнічного нормування полімерних матеріалів. Він дозволяє встановити:

- 1) виділяє або не виділяє досліджуваній полімер речовини, які використовуються при його синтезі і переробці або утворилися в процесі переробки і експлуатації виробів;
- 2) провести якісну і кількісну характеристику компонентів, які виділилися;
- 3) оцінити характер міграції хімічних речовин з полімеру в середовище, з яким контактує полімер, залежно від тривалості контакту і низки інших чинників.

Для проведення санітарно-хімічного аналізу полімеру повинні бути використані тільки зразки виробів, які відповідають ТУ. Підприємство-виробник повинне одночасно з виробами та зразками компонентів, що входять до складу полімеру, надати такі дані:

- 1) характеристику полімерного матеріалу, рецептуру, повну хімічну назву, короткий опис технологічного процесу виготовлення матеріалу і його переробки у виробі;
- 2) результати фізико-механічних випробувань полімеру (міцності, водопоглинання, газопроникності і т. ін.);
- 3) вміст в полімері залишкового мономеру і домішок;
- 4) призначення полімерного матеріалу.

Випробування полімерних матеріалів на їх відповідність санітарно-гігієнічним вимогам включають:

- 1) *санітарно-хімічні дослідження* – ідентифікація і визначення концентрації речовин, що мігрують з матеріалу в середовище, з яким контактує полімер;
- 2) *токсикологічні дослідження* – виявлення можливої токсичної дії матеріалу або хімічних агентів, які містяться в ньому, на організм людини. При цьому можуть визначатися також (залежно від сфери застосування): *органолептичні показники* – запах, смак; *фізіолого-гігієнічні* – температура шкіри при контакті з матеріалом та ін.; *фізико-гігієнічні* – коефіцієнт теплопровідності, водо- і паропроникність матеріалу, його електризування; *мікробіологічні* – вплив матеріалу на розвиток мікроорганізмів.

Санітарно-хімічні дослідження пластмас можна розбити на *три* етапи:

1) *Попереднє вивчення* полімерного матеріалу для визначення можливості використання його в контактi з харчовими продуктами, питною водою, в медицині, будівельній справі. При цьому досліджуються як готові вироби, так і матеріал у вигляді гранул, порошку та ін. На цьому етапі проводиться в основному органолептичний аналіз.

2) Оцінка полімерних матеріалів, призначених для *разового контакту* з питною водою, харчовими продуктами, медикаментами. Досліджуються водні витяжки або витяжки, які імітують середовища, з якими контактують пластмасові вироби. Проводиться якісний і кількісний аналіз на вміст інгредієнтів, які цікавлять (при співвідношенні поверхні полімеру і обсягу води $S : V = 1 : 2 - 1 : 4$ або $4 : 1 - 20 : 1$), при настоюванні зразків полімерів у витяжках при температурах 20, 60, 80 °C або ін. протягом від 24 год до 30 діб. Кількісний показник концентрації інгредієнта, який визначається, оцінюється в мг/л середовища і потім порівнюється з показником ДКМ (допустима кількість міграції).

3) Дослідження полімерного матеріалу, призначеного для *тривалого* безпосереднього або опосередкованого контакту з людиною. Випробування проводять 0,5–1 рік. Вивчають динаміку міграції залежно від температури, вологості, радіації, швидкості руху повітря та ін.

Схема санітарно-хімічного дослідження виробів з пластмас:

1) визначення кольору і стану зовнішньої внутрішньої поверхні;

2) визначення запаху зразка;

3) дослідження зразка, призначеного для контакту з харчовими продуктами, що мають вологість до 15 %:

а) контакт зразка з харчовими продуктами, що мають вологість до 15 %, протягом визначеного часу → визначення запаху і смаку продуктів, які контактували зі зразком;

б) зразок поміщається в ексікатор при певній температурі і експозиції → дослідження повітряного середовища на наявність летких речовин, що виділяються зразком, виходячи з рецептури;

4) дослідження зразка, призначеного для контакту з харчовими продуктами, що мають вологість понад 15 %:

а) обробка зразка модельними середовищами при визначеній температурі і експозиції → органолептичні дослідження витяжок → визначення каламутності кольору, запаху і смаку витяжки;

б) обробка зразка модельними середовищами при визначеній температурі і експозиції → хімічне дослідження витяжок → визначення у водній витяжці наявності органічних речовин за їх окисністю → визначення бромованих речовин у всіх витяжках → визначення окремих інгредієнтів, що входять до рецептури матеріалу, у всіх витяжках → визначення солей важких металів (Pb, Cu, Zn) і миш'яку як можливих домішок, забруднюючих сировину.

2. ОРГАНОЛЕПТИЧНИЙ АНАЛІЗ ВОДНИХ ВИТЯЖОК З ПОЛІМЕРІВ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Органолептичний аналіз пластмас проводиться на стадії попереднього вивчення полімерного матеріалу для виявлення можливості використання його в контактi з харчовими продуктами і питною водою, а також з лікарськими препаратами.

При використанні полімерного матеріалу для *упаковки харчових продуктів і медичних препаратів* можлива зміна запаху і смаку харчового продукту або ліків, що може бути пов'язано з присутністю в полімерному матеріалі залишків розчинників, мономерів, продуктів термічного і окисного розкладу, каталізаторів, твердників та ін. речовин, або залишків розчинників у друкарській фарбі, яка використовувалася в декоративних цілях.

Найбільш зручним середовищем для якісного і кількісного визначення хімічних реагентів є вода або модельне середовище, що імітує характерні ознаки відповідного харчового продукту.

Для органолептичної оцінки витяжок з полімерних матеріалів можна використовувати такі стандартизовані показники властивостей води [1–6]:

- 1) *каламутність* (слабка опалесценція, сильна опалесценція, слабка каламуть, помітна каламуть, сильна каламуть);
- 2) *прозорість*, яка характеризується заввишки шару води в см, через яку помітний стандартний шрифт з висотою букв 3,5 мм (визначається в циліндрі Снеллена);
- 3) *колір* відфільтрованої витяжки;
- 4) *запах*, який визначається за п'ятибальною системою;
- 5) *смак*, який визначається за п'ятибальною системою.

Якісне визначення запаху і смаку витяжок проводять при настоюванні зразків полімерів у дистильованій воді або модельних середовищах при температурах 20, 37, 60, 90 °С протягом 24 годин, 5–10 діб і більше при співвідношенні поверхні полімеру і обсягу води $S : V = 2 : 1 - 4 : 1$ (S – повна площа зразка полімеру, см^2 , V – об'єм рідини, мл).

Якщо час допустимого контакту харчового продукту з полімерним виробом не перевищує 10 хв, експозиція при дослідженні становить 2 год, якщо час контакту не перевищує 2-х год, експозиція здійснюється протягом доби, якщо час контакту полімеру з харчовим продуктом здійснюється протягом 2–48 год, експозиція здійснюється протягом 3-х діб, а якщо час контакту продукту з полімером становить більше 2-х діб, експозиція здійснюється протягом 10 діб.

Що-до температурних режимів при дослідженні, то полімерні вироби, які призначені для контакту з харчовими продуктами при температурі навколишнього середовища, заливають модельними розчинами кімнатної температури і витримують протягом потрібного часу. Якщо вироби контактують з гарячими харчами, то модельні середовища нагрівають до 80 °С і витримують вироби протягом потрібного часу, а якщо досліджують форми для випічки хлібу, вітчини та ін., то їх заливають киплячим модельним розчином, закривають кришкою і кип'ятять протягом часу.

Ємності, які герметично закриті, відкривають тільки в момент аналізу. Випробування проводять в приміщенні, в яке не повинні проникати будь-які запахи. Не можна працювати довго (не більше 1 год), оскільки нюх швидко притупляється.

Як модельні середовища використовують розчини, що імітують харчові продукти або медичні препарати, які призначені для контакту з полімерами. Наприклад: 0,3%-й розчин молочної кислоти імітує свіжі м'ясо, рибу або молочні продукти, 0,5%-й розчин хлористого натрію імітує солоні, копчені м'ясо і рибу, 2%-й розчин лимонної кислоти імітує фрукти, ягоди, соки, пиво; 20%-й розчин етанолу імітує алкогольні напої, 1%-й розчин оцтової кислоти імітує готові страви, гарячі напої та ін.

Для визначення кольору витяжки з полімеру витяжки наливають в кювети спектрофотометра (наприклад, марки ФЕК-Н-57) з товщиною шару 10 мм і вимірюють оптичну густину фільтратів по відношенню до дистильованої води або модельного розчину, які наливають у іншу кювету. Довжина хвилі світла, яке максимально поглинається витяжкою, характеризує її колір. Слід враховувати, що видимий колір розчину доповнює колір випромінювання, що поглинається (табл. 2.1).

Величина оптичної густини досліджуваної водної витяжки при довжині хвилі, яка близька до максимуму поглинання, є мірою інтенсивності її забарвлення.

Таблиця 2.1 – Довжини хвиль спектра і кольори, які їм відповідають

Довжина хвилі світла, що поглинається, мкм	Колір випромінювання, що поглинається	Додатковий (видимий) колір розчину
400–450	Фіолетовий	Жовто-зелений
450–480	Синій	Жовтий
480–490	Зелено-синій	Помаранчевий
490–500	Синьо-зелений	Червоний
500–560	Зелений	Пурпурний
560–575	Жовто-зелений	Фіолетовий
575–590	Жовтий	Синій
590–625	Помаранчевий	Зелено-синій
625–750	Червоний	Синьо-зелений

Визначення запаху і присмаку витяжки з полімеру.

При визначенні *запаху* витяжки з полімеру в одну колбу з притертою пробкою поміщають водну витяжку з полімеру, а в другу – очищену активованим вугіллям водопровідну воду. Колби закривають пробками. Далі припіднімають пробки і поперемінно підносять до носа то одну, то іншу колбу.

Характер запаху в колбі з витяжкою з полімеру висловлюють описово (наприклад, фенольний, ароматичний, оцтовий, сторонній невизначений і т. ін.), а також оцінюють в балах відповідно до табл. 2.2.

Запах витяжки визначають при 20, 60 і 100 °С.

Таблиця 2.2 – Оцінка інтенсивності запаху (присмаку) витяжки

Бал	Інтенсивність запаху (присмаку)	Характеристика запаху (присмаку)
0	Немає	Відсутність відчутного запаху (присмаку)
1	Дуже слабкий	Запах (присмак) може виявити лише досвідчений дослідник
2	Слабкий	Запах (присмак), який невловимий спочатку, але який можна виявити при більш уважному вивченні
3	Помітний	Запах (присмак), який легко виявляється навіть споживачем
4	Виразний	Запах (присмак) дуже помітний, який робить витяжку неприємною для споживання
5	Дуже сильний	Запах (присмак) настільки сильний, що робить витяжку непридатною для споживання

Аналогічно визначають *присмак*. Для цього набирають в рот 10–15 мл контрольної води, утримують в роті декілька секунд не ковтаючи, а потім спльовують. Подібно роблять з досліджуваним розчином. Присмак характеризують словами: гіркуватий, кислий, присмак нафтопродуктів, сторонній невизначений і т. ін., а також визначають в балах відповідно до табл. 2.2. Смак витяжки визначають при кімнатній температурі, а також після нагрівання її до 100 °С і охолодження до 60 °С.

Якщо встановлено, яка речовина у витяжці, можна далі провести кількісну оцінку запаху витяжки. Для кількісного визначення запаху знаходять так зване *порогове* (граничне) *число*, яке виражає: у скільки разів треба розбавити витяжку чистою водою без запаху, щоб запах витяжки перестав відчуватися [1, 6].

Для цього готують розчин речовини, яка визначається, точно заданої концентрації (наприклад, 1%-й, 5%-й розчин), потім розбавляють його водою до тих пір, поки не перестане відчуватися запах. Відзначають кількість доданої води в мл.

Для визначення *порогової концентрації* дослідженої витяжки в неї додають поступово воду і порівнюють запах із запахом у колбі з чистою водою.

Воду додають до тих пір, поки запах не перестане відчуватися. Концентрація речовини, яка визначається в розчині при максимальному розведенні, коли запах ще відчуваємо, і є *пороговою концентрацією*.

Порогове число визначається за формулою:

$$N_x = (A + B) / A,$$

де A – обсяг аналізованої проби, мл; B – обсяг доданої при розведенні води, мл.

Концентрація речовини у витяжці полімеру буде визначатися:

$$C_x = C_o \cdot N_x / N_o,$$

де C_o – концентрація речовини, яка визначається в стандартному розчині; N_o , N_x – порогове число запаху стандартного розчину і розчину, що визначається відповідно.

Прозорість витяжки визначають за допомогою читання стандартного шрифту розміром 3,5 мм (шрифт Снеллена № 1) крізь стовп досліджуваної води, наливої в циліндр діаметром 30 мм з плоским прозорим відшліфованим дном (прилад Снеллена). Прозорість води виражається в см висоти стовпа, через який цей шрифт добре читається.

Витяжку наливають в циліндр на висоту вище 30 см. На відстані 2 см від дна циліндра кладуть текст з висотою букв 3,5 см і дивляться крізь стовп води. Відзначають чіткість тексту. Потім поступово знижують рівень проби і спостерігають за якістю тексту, відзначаючи висоту в см. Кількість води зменшують до тих пір, поки букви не стануть зовсім ясними.

Допустимий показник прозорості витяжки – не менше 30 см. Якщо показник дорівнює 20–30 см, рідина вважається слабо каламутною, якщо 10–20 – мутною, 10 – дуже каламутною.

При наявності одного з наведених вище змін органолептичних властивостей витяжок: запаху, вищого за 1 бал, стороннього присмаку, наявності каламуті, осаду, зміни кольору витяжки – зразок вважається непридатним до використання в харчовій або медичній промисловості.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 2.1

Органолептичний аналіз водних витяжок з полімерів

2.1.1. Отримання витяжок з полімерних зразків у модельні середовища

Реактиви: вода дистильована, модельні розчини: 0,3%-й розчин молочної кислоти, 0,5%-й розчин кухонної солі, 2%-й розчин лимонної кислоти.

Обладнання: термошафа, термометр, скляна ємність, яка герметично закривається.

Методика роботи

Зразки полімерів у вигляді деталей, плівок, пластин кладуть в ємності з водою або імітуючим середовищем і герметично закривають. Кількість води або модельного розчину необхідно налити з розрахунку співвідношення $S:V = 2:1$.

Витримують зразки у воді або модельному середовищі протягом 24 год і більше при температурах 20, 37, 60 °С.

2.1.2. Визначення кольору витяжки з полімеру

Реактиви: витяжки з полімерів, які отримані за п. 1.

Обладнання: скляний фільтр Шотта № 3, спектрофотометр марки ФЕК-Н-57, кювети для товщини шару 10 см.

Методика роботи

Витяжки з полімерів, які отримані за п. 1, фільтрують через скляний фільтр Шота №3, перші порції фільтрату викидають. Потім наливають очищені проби в кювети спектрофотометра з товщиною шару 10 см і вимірюють оптичну густину фільтратів за відношенням до дистильованої води або модельного розчину, що наливають в другу кювету. Довжина хвилі світла, яке максимально поглинається витяжкою, характеризує її колір. Слід зважати на те, що видимий колір розчину доповнює колір випромінювання, яке поглинається (табл. 2.1).

Величина оптичної густини досліджуваної водної витяжки при довжині, що близька до максимуму поглинання, є мірою інтенсивності її забарвлення.

2.1.3. Визначення запаху й присмаку витяжки з полімеру

Реактиви: водні витяжки з полімерів, які отримані за п. 1; 1–5%-ві водні розчини стиролу, метилметакрилату, оцтової кислоти та ін.; водопровідна вода, яка пропущена через колонку з активованим вугіллям.

Обладнання: конічні колби з притертими пробками ємністю 500 мл.

Методика роботи

В одну конічну колбу з притертою пробкою ємністю 500 мл наливають 250 мл водної витяжки в полімеру, а в другу таку ж колбу – 250 мл очищеної

активованим вугіллям водопровідної води. Колби закривають пробками. Потім трохи піднімають пробки і навперемінно підносять до носу то одну, то другу колбу.

Характер запаху в колбі з витяжкою з полімеру висловлюють описом (наприклад, фенольний, ароматичний, оцтовий, сторонній невизначений тощо), а також оцінюють у балах відповідно до табл. 2.2.

Аналогічно визначають присмак. Для цього набирають у рот 10–15 мл контрольної води, утримують у роті кілька секунд не ковтаючи, а потім спльовують. Так само роблять з досліджуваним розчином.

Присмак характеризують такими словами: гіркуватий, шиплючий, присмак нафтопродуктів, сторонній невизначений та ін., а також визначають у балах відповідно до табл. 2.2.

Якщо визначено, яка речовина є у витяжці, можна далі провести кількісну оцінку запаху витяжки. Для кількісного визначення запаху знаходять так зване *порогове число*, яке виражає, у скільки разів треба розбавити витяжку чистою водою без запаху, щоб запах витяжки перестав відчуватися.

Готують розчин речовини, що визначається, точно заданої концентрації (наприклад, 1%-й, 5%-й), потім розбавляють його водою до тих пір, поки не перестане відчуватися запах. Відмічають кількість доданої води в мілілітрах.

Для визначення порогової концентрації досліджуваної витяжки в розчин поступово додають воду і порівнюють запах із запахом у колбі з чистою водою. Воду додають до тих пір, поки запах не перестане відчуватися. Концентрація речовини, що визначається в розчині при максимальному розбавленні, коли запах ще відчутний, і є *пороговою концентрацією*.

Обробка результатів

Порогове число визначається за формулою:

$$N_x = (A + B) / A,$$

де A – обсяг аналізованої проби, мл; B – обсяг доданої при розведенні води, мл.

Концентрація речовини у витяжці полімеру визначається таким чином:

$$C_x = C_o \cdot N_x / N_o,$$

де C_o – концентрація речовини, яка визначається в стандартному розчині; N_o , N_x – порогове число запаху стандартного розчину і розчину, що визначається відповідно.

2.1.4. Визначення прозорості витяжки з полімеру

Реактиви: водні витяжки з полімерів, які отримані за п. 1, аркуш паперу з текстом зі стандартним шрифтом розміром 3,5 мм.

Обладнання: циліндр діаметром 30 мм з плоским прозорим відшліфованим дном (прилад Снеллена).

Методика роботи

Прозорість витяжки визначають за допомогою читання стандартного шрифту розміром 3,5 мм (шрифт Снеллена № 1) крізь стовп досліджуваної води, налитої в циліндр діаметром 30 мм з плоским прозорим відшліфованим дном (прилад Снеллена). Прозорість води виражається в *см висоти стовпа, через який цей шрифт добре читається*.

Витяжку наливають в циліндр на висоту вище 30 см. На відстані 2 см від дна циліндра кладуть текст з висотою букв 3,5 см і дивляться крізь стовп води. Відзначають чіткість тексту. Потім поступово знижують рівень проби і спостерігають за якістю тексту, відзначаючи висоту в см. Кількість води зменшують до тих пір, поки букви не стануть зовсім ясними.

Допустимий показник прозорості витяжки – не менше 30 см. Якщо показник дорівнює 20–30 см, рідина вважається слабо каламутною, якщо 10–20 – мутною, 10 – дуже каламутною.

За наявності однієї з наведених вище змін органолептичних властивостей витяжок (запаху вище I бала, стороннього присмаку, наявності муті, осаду, зміни кольору витяжки) зразок визначається непридатним до використання в харчовій або медичній промисловості.

Контрольні запитання

1. Для чого необхідно проводити органолептичний аналіз пластмас?
2. Які речовини найбільш часто можуть виділятися з полімерів при їх експлуатації?
3. Які показники відображають органолептичний аналіз витяжок з пластмас?
4. Як провести якісний і кількісний аналіз запаху витяжки з пластмас?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі необхідно вказати тему та мету роботи, описати методики отримання витяжки з полімерного зразка, визначення кольору, запаху, прозорості й присмаку витяжок з полімерних зразків, а також обчислити порогове число та концентрацію речовини, що визначається у витяжці з полімеру.

3. ВИЗНАЧЕННЯ ОКИСНОСТІ ВОДНИХ ВИТЯЖОК З ПОЛІМЕРІВ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Величина, що характеризує загальний вміст у витяжці відновників (неорганічних і органічних), що реагують з сильними окислювачами, називається *окисністю* або *хімічним вжитком кисню*.

Окисність зазвичай висловлюють в міліграмах кисню, який витрачається на окислення 1 л витяжки. Окисність можна визначити тільки у водній витяжці, тому що втрата окислювачів на воду незначна і становить для дистильованої води 2–5 мг O₂/л.

Зміст неорганічних речовин у водній витяжці, якщо наявність їх там передбачається, визначається спеціальними методами. Тоді, якщо із загальної окисності відняти витрати окислювача, відповідні змісту у воді неорганічних речовин, можна за різницею судити про відносний вміст органічних речовин у досліджуваній водній витяжці.

У теперішній час ще немає методів, за допомогою яких можна було б повністю окислити всі органічні речовини, які зустрічаються у водних витяжках з пластичних мас.

Залежно від застосовуваного окислювача розрізняють такі методи визначення окисності, як перманганатний, біхроматний, церієвий, йодатний, хлорний.

Найбільш повне окислення речовин досягається йодатним і біхроматним методами.

Біхроматний метод оснований на тому, що біхромат калію (K₂Cr₂O₇) в розчині сірчаної кислоти діє як сильний окислювач (розбавлення 1 : 1, тобто 18 моль / дм³ розчин):



Якщо як каталізатор ввести сульфат срібла, окислення прискорюється, при цьому органічні речовини окислюються до діоксиду вуглецю і води, а азот виділяється в елементарному вигляді.

Надлишок біхромату калію титрують титрованим розчином солі Мора (подвійна сірчаноокисла сіль заліза і амонію FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O).

Хімічний вжиток кисню (ХВК) обчислюють за формулою:

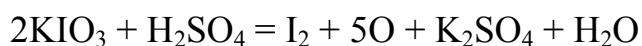
$$\text{ХВК} = (V_1 - V_2) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000 / V,$$

де V_1 і V_2 – обсяги розчину солі Мора, витрачені на титрування контрольної і робочої проби відповідно, мл; N – молярна концентрація (нормальність) екви-

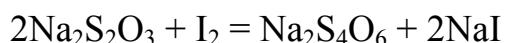
валентів титрованого розчину солі Мора; V – об'єм аналізованої витяжки, мл; 8 – число міліграмів кисню, еквівалентне 1 мл точно 0,01 моль/дм³ розчину солі Мора.

Хлорид-іони заважають визначенню, їх вплив можна усунути шляхом маскування сульфатом ртуті в кількості 22,2 мг HgSO₄ на 1 мг СГ. При цьому утворюється дуже малодисоційований хлорид ртуті, який досить стійкий навіть в присутності великої концентрації сірчаної кислоти і біхромату. Інакше хлорид-іони окислюються кількісно до вільного хлору, тому з отриманих при аналізі результатів при наявності у водній витяжці хлорид-іонів необхідно відняти поправку: на 1 мг хлорид-іонів витрачається 0,23 мг кисню.

Йодатний метод визначення окисності оснований на здатності йодату калію (KIO₃) в сірчано-кислом розчині за певною концентрацією сірчаної кислоти кількісно окислювати органічні речовини, що перейшли з полімерного матеріалу в дистильовану воду:



В результаті реакції окислення виділяється йод, який відтитровують тіосульфатом натрію:



Кількість йодату калію, яка витрачена на окислення, показує загальний вміст у розчині відновників (органічних і неорганічних), що реагують з йодатом калію.

Визначення окисності йодатним методом здійснюється за формулою:

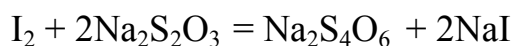
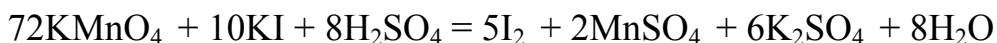
$$X = | (a \cdot b / (c - d) \cdot K \cdot 0,06667 \cdot 1000) / 10,$$

де a і d – обсяги 0,01 н розчину тіосульфату натрію, витрачені на титрування 100 мл контрольної і аналізованої проб і перераховані на весь розчин (200 мл), мл; c і b – наважки йодату калію, які були введені в колбу приладу при проведенні контрольного і аналізованого дослідів, мг; K – поправковий коефіцієнт 0,01 н розчину тіосульфату натрію; 0,06667 – кількість кисню, еквівалентна 1 мл точно 0,01 н розчину тіосульфату натрію, мг; 10 – об'єм витяжки, взятої для визначення органічних речовин, мл.

Перманганатний метод оснований на окисненні органічних речовин за допомогою розчину KMnO₄ в присутності сірчаної кислоти (при кип'ятінні). Надлишок перманганату калію відновлюють щавлевою кислотою або йодидом калію.

При визначенні взагалі *відновних домішок* у водній витяжці з полімерів кількість відновних домішок виражають кількістю мл 0,02 н розчину тіосуль-

фату натрію, витраченого на титрування йоду, що виділяється при взаємодії йодиду калію з надлишком перманганату калію, який окислює відновні домішки у водній витяжці в сірчанокиислому середовищі [7].



ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 3.1

Визначення окисності біхроматним методом

Реактиви: водні витяжки з полімерів, які приготовані згідно з п. 2.1.1; сірчана кислота, концентрована (густина 1840 кг/м^3); сульфат срібла, кристалічний; фероїн – індикатор (для приготування індикатору $1,485 \text{ г}$ $1,10$ – фенантроліну і $0,695 \text{ г}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у воді й розбавляють до 100 мл водою); біхромат калію – $0,01 \text{ моль/дм}^3$ ($0,01 \text{ н}$), титрований розчин ($0,490 \text{ г}$ біхромату калію, що попередньо висушений 2 год при $105 \text{ }^\circ\text{C}$, розчиняють в дистильованій воді й розчин розбавляють до 1 л), $0,01 \text{ н}$ розчин біхромату калію можна також приготувати з фіксаналу; сіль Мора – приблизно $0,01 \text{ моль/дм}$ розчин (розчиняють $3,92 \text{ г}$ солі Мора в дистильованій воді, додають 20 мл концентрованої сірчаної кислоти і розбавляють дистильованою водою до 1 л . Титр цього розчину встановлюють за титруванням розчином біхромату калію: відбирають 25 мл титрованого розчину біхромату калію, розбавляють 250 мл дистильованої води, доливають 75 мл концентрованої сірчаної кислоти і дають охолонути. Загальний об'єм дорівнює 350 мл . Потім додають 4 краплі фероїну і титрують розчином солі Мора.

Обладнання: колби круглодонні ємністю 250 мл зі шліфом; колби конічні ємністю 500 мл зі шліфом, холодильники зворотні, бані піщані, термометри.

Методика роботи

У круглодонну колбу вміщують 50 мл водної витяжки, приготованої згідно з п. 2.1.1, додають 25 мл титрованого розчину біхромату калію й обережно маленькими порціями наливають 75 мл концентрованої сірчаної кислоти, ста-

ранно перемішують суміш після додавання кожної порції. Потім всипають 0,3–0,4 г сульфату срібла, додають трохи дрібної сухої пемзи і з'єднують колбу зі зворотним холодильником. Вміст колби нагрівають на піщаній бані до рівномірного слабкого кипіння і кип'ятять протягом 2 год. На одну баню ставлять дві робочі й контрольну проби.

Контрольною пробою є дистильована вода (50 мл), з якою проведені всі операції, що й з робочою пробою.

Після закінчення нагрівання вміст круглодонної колби кількісно переносять у конічну колбу ємністю 500 мл, змивають його зі стінок зворотного холодильника і круглодонної колби 200 мл дистильованої води (загальний об'єм 350 мл), додають 4 краплі розчину фероїну і титрують надлишок біхромату калію титрованим розчином солі Мора.

Обробка результатів

Хімічне вживання кисню (ХВК) обчислюють за формулою

$$\text{ХВК} = (V_1 - V_2) \cdot N \cdot 1000 / V,$$

де V_1 і V_2 – об'єми розчину солі Мора, що витрачені на титрування контрольної й робочої проби відповідно, мл; N – молярна концентрація (нормальність) еквівалентів титрованого розчину солі Мора; V – об'єм аналізованої витяжки, мл, 8 – число міліграмів кисню, еквівалентне 1 мл точно 0,01 моль/дм розчину солі Мора.

Лабораторна робота 3.2

Визначення окисності йодатним методом

Реактиви: йодат калію (KIO_3) кристалічний; йодид калію (KI), кристалічний; сірчана кислота концентрована (густина 1840 кг/см^3); 0,01 н розчин тіосульфату натрію; 0,5%-й розчин свіжоприготовленого крохмалю; дистильована вода.

Обладнання: колби круглодонні ємністю 250 мл; зворотні холодильники; колби конічні ємністю 500 мл зі шліфом; піщані бані; термометри; аналітичні терези; мірні колби ємністю 200 мл.

Методика роботи

На аналітичних терезах зважують у бюксі (з точністю до 0,1 мг) 10–15 мг йодату калію. Вміст бюксу переносять в круглодонну колбу зі зворотним холодильником за допомогою 10 мл дистильованої води через лійку з довгим кінцем. Потім приливають 30 мл сірчаної кислоти і обережним коливанням

колби добре перемішують її вміст. Після цього у колбу вносять піпеткою 10 мл досліджуваної витяжки, додають декілька бусинок, все обережно перемішують, з'єднують колбу зі зворотним холодильником і обережно нагрівають вміст колби на піщаній бані до кипіння. Кип'ятять 30 хв (до припинення виділення пари йоду, поки вміст колби стане прозорим і безколірним). Дають колбі охолонути, після чого від'єднують її від холодильника і обережно по стінці колби вливають 75 мл дистильованої води, кип'ятять без холодильника ще 30 хв для вилучення з розчину йоду (до зникнення жовтого кольору). Потім колбу охолоджують, вміст її кількісно переносять в мірну колбу ємністю 200 мл, доводять об'єм розчину дистильованою водою до позначки і добре перемішують.

У конічну колбу з пришліфованою пробкою вносять 1 г йодиду калію, додають 50 мл дистильованої води і 100 мл розчину, що аналізується, із мірної колби. Закривають колбу пришліфованою пробкою, перемішують її вміст і оскільки на 10–15 хвилин в темному місці. Після цього додають 200 мл дистильованої води і титрують 0,01 н розчином тіосульфату натрію до блідо-жовтого кольору. Додають 1 мл 0,5%-го розчину крохмалю і продовжують титрування до знебарвлення. Паралельно проводять контрольний дослід. Замість 10 мл витяжки в колбу вливають 10 мл дистильованої води.

Обробка результатів

Окисність виражають в міліграмах кисню, необхідного для повного окиснення всіх відновників, і обчислюють за формулою

$$X = I (a \cdot v / c - d) \cdot K \cdot 0,06667 \cdot 1000 \quad | / 10,$$

де a і d – об'єми 0,01 н розчину тіосульфату натрію, витрачені на титрування 100 мл розчину контрольної і аналізованої проб і перераховані на весь розчин (200 мл), мл; c і v – наважки йодату калію, що були введені в колбу приладу при проведенні контрольного і аналізованого дослідів, мг; K – поправковий коефіцієнт 0,01 н розчину тіосульфату натрію; 0,06667 – кількість кисню, еквівалентна 1 мл точно 0,01 н розчину тіосульфату натрію, мг; 10 – об'єм витяжки, що була взята для визначення органічних речовин, мл.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливою речовиною є концентрована сірчана кислота. При роботі з нею необхідно бути обережними і суворо додержуватись правил змішування реактивів. При потраплянні її на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Що таке окисність або хімічне вживання кисню?
2. Які методи визначення окисності існують?
3. На чому оснований біхроматний метод визначення окисності?
4. Які іони заважають визначенню окисності біхроматним методом і яким чином можна усунути їх вплив?
5. На чому оснований йодатний метод визначення окисності?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення окисності йодатним та біхроматним методами, написати необхідні реакції окиснення, навести розрахунки окисності або хімічного вживання кисню.

Лабораторна робота 3.3

Визначення відновних домішок у водних витяжках із полімерів

Реактиви: 0,002 н розчин калію марганцевокислого, готують з 0,1 н розчину; 0,002 н розчин тіосульфату натрію, готують з 0,1 н розчину; 3 н розчин сірчаної кислоти, готують розбавленням концентрованої кислоти, густиною 1840 кг/м^3 ; йодид калію, 0,5%-й розчин крохмалю, готують таким чином: 0,5 г крохмалю розмішують в 10 мл дистильованої води до отримання однорідної кашки, суміш повільно вливають при помішуванні в 90 мл киплячої води, додають 3 краплі хлористоводневої кислоти і кип'ятять протягом 3–5 хвилин, розчин фільтрують через щільний зневоднений фільтр.

Розчини повинні бути свіжоприготованими.

Обладнання: піпетки на 20 см^3 , на 1 см^3 ; конічні колби ємністю 250 см^3 з притертими пробками; терези аналітичні; бюретка з ціною поділки 0,1 мл.

Методика роботи

20 мл аналізованої водної витяжки з полімеру або витяжки в модельному середовищі переносять піпеткою в конічну колбу ємністю 250 см^3 з притертою пробкою, додають 20 мл розчину марганцевокислого калію і 1 мл сірчаної кислоти, колбу закривають пробкою, обережно перемішують вміст колби і залишають стояти на 15 хвилин. Потім додають 0,1 г йодиду калію та йод, що виділився, титрують розчином тіосульфату натрію до світло-жовтого

кольору. Далі додають 0,5 мл розчину крохмалю (0,5%-го) і продовжують титрувати до знебарвлення розчину. Визначення виконують не менш, ніж у двох паралельних пробах. У тих же самих умовах проводять титрування контрольної проби, для чого використовують 20 мл дистильованої води або модельного середовища.

Обробка результатів

Кількість відновних домішок (V) визначають в мл 0,002 н розчину тіосульфату натрію, витраченого на дослід, і обчислюють за формулою:

$$V = (V_k - V_b) / 10,$$

де V_k , V_b – об'єми 0,002 н розчину тіосульфату натрію, витрачені на титрування контрольної та робочої проби відповідно, мл.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливою речовиною є концентрована сірчана кислота. При роботі з нею необхідно бути обережними і суворо додержуватись правил змішування реактивів. При потраплянні її на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. На чому оснований метод визначення відновних домішок у полімерах?
2. Чому необхідно контролювати вміст відновних домішок у полімерах?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення відновних домішок у водних витяжках з полімерів, написати необхідні реакції, навести розрахунок кількості відновних домішок.

4. ЗАГАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН, ЩО ВИДІЛЯЮТЬСЯ З ПЛАСТМАС В РІДКІ СЕРЕДОВИЩА ТА В ПОВІТРЯНЕ СЕРЕДОВИЩЕ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Як уже зазначалося, небезпека шкідливого впливу полімерів визначається зазвичай токсичністю різних низькомолекулярних добавок, що входять до їх складу, а не самими полімерами, які практично в більшості своїй є нерозчинними у воді. Ці низькомолекулярні сполуки, мігруючи у воду, харчові продукти і рідкі середовища, з якими контактують полімерні вироби, зазвичай в невеликих кількостях, але тривалий час, надають останнім токсичні властивості.

На інтенсивність міграції компонентів у *рідкі* середовища впливають такі чинники [6, 8, 9]:

1) будова і склад полімерних матеріалів (наявність подвійних зв'язків, функціональних груп, «дефектів» структури, значення молекулярної маси, ступінь кристалічності, присутність залишкового мономеру і інших добавок).

2) спосіб виробництва полімерних матеріалів. Поліконденсаційні полімери більш токсичні, ніж полімеризаційні, оскільки містять більшу кількість залишкового мономеру. Поліетилен, що отримується в автоклавном реакторі, характеризується кращими санітарно-хімічними властивостями, ніж одержаний в трубчастому реакторі. Термообробка, як технологічний прийом, зменшує можливість виділення хімічних речовин з полімерів при експлуатації. Введення в технологічний цикл різних вакуум-процесів зменшує небезпеку виділення шкідливих речовин, тому вироби, що отримані вакуум-екструзією, вакуумформуванням, є більш чистими і нешкідливими.

3) температура та фізико-хімічні властивості середовища, яке контактує з полімером. З підвищенням температури часто процеси міграції прискорюються.

4) час експлуатації і тривалість контакту полімеру з рідким середовищем. Однак слід зазначити, що міграційна активність більшості пластмас має в часі певну межу, при якій міграція низькомолекулярних компонентів різко знижується або припиняється.

Так, наприклад, вироби з м'якого і напівтвердого ПВХ бажано використовувати для контакту з харчовими продуктами не раніше, ніж через 20–30 днів після їх виготовлення. З пластифікованого ПВХ «триденного» віку виділяється більше 2 мг/л діоктилфталату, а після місячної витримки – 0,25 мг/л;

5) питома поверхня полімерного виробу – співвідношення площі поверхні пластмаси та об'єму рідини (міграційна здатність пінопластів вища, ніж у звичайних полімерних матеріалів).

б) хімічний склад середовища. Мильні розчини прискорюють міграцію; міграція в спирт (лікарські речовини) проходить більш інтенсивно, ніж у воду; в розчинники більш інтенсивно мігрують пластифікатори; деякі полімери чутливі до біологічних рідин.

В основі методів аналізу токсичних речовин, що виділяються в рідкі середовища, лежить принцип моделювання реальних умов експлуатації полімерних матеріалів з подальшим визначенням органолептичних властивостей середовищ і рівня міграції хімічних сполук. Встановлюється основний гігієнічний норматив *ДКМ* – *допустима кількість міграції*.

Оскільки природні рідкі середовища (молоко, майонез, фруктові соки та ін.) є складними системами за хімічним складом, в яких неможливо визначити мікрокількості хімічних речовин, то застосовують модельні середовища. Склад модельних середовищ підбирають залежно від напрямку застосування.

З модельних середовищ застосовують: дистильовану воду; 0,3%-й розчин молочної кислоти (імітує такі харчові продукти, як свіжі м'ясо, риба); 3%-й розчин молочної кислоти (імітує молоко і молочні консерви), 5%-й розчин хлористого натрію (імітує солоні і копчені м'ясо і рибу); 2%-й розчин оцтової кислоти і 2%-й розчин хлористого натрію (імітує варені ковбаси, консерви); 2%-й, 5%-й розчини лимонної кислоти (імітують ягоди, фрукти, соки) та ін.

Для полімерних виробів, призначених для контакту з рідкими харчовими продуктами і для труб господарсько-питного водопостачання *критеріями нешкідливості* є:

1) відсутність міграції з полімерного матеріалу в середовище, з яким він контактує, токсичних речовин в кількостях, шкідливих для здоров'я людини. Ці кількості повинні бути настільки малими, щоб вони не чинили негативного впливу навіть при тривалому контакті з людиною. Повинна бути виключена можливість кумуляції цих речовин;

2) відсутність переходу в середовище, з яким контактує полімер, речовин, що погіршують його органолептичні показники (запах, колір, смак, прозорість);

3) відсутність видимих змін полімерних матеріалів (тріщин, помутнінь поверхні, змін форми і кольору);

4) відсутність стимулюючої дії на розвиток мікрофлори в середовищі.

Випробування проводять тривалий час, протягом 0,5–1 року, співвідношення поверхні матеріалу до об'єму модельного середовища, тривалість контакту виробів і температуру випробувань вибирають відповідно до принципів експлуатації полімерних виробів в реальних умовах.

Концентрацію хімічних речовин у водних витяжках (в мг/л) визначають після попереднього *концентрування* витяжки такими методами:

1) шляхом концентрування витяжки за допомогою відгону дистиляту і аналізу аліквотної частини отриманого розчину

$$X = a \cdot V \cdot K / V_1,$$

де a – вміст речовини, яка визначається, в аналізованому обсязі розчину, мг; V – загальний об'єм отриманого після відгону дистиляту розчину, мл; V_1 – об'єм взятого для аналізу розчину, мл; $a \cdot V / V_1$ – вміст речовини, яка визначається, в об'ємі розчину, отриманого після відгону дистиляту з витяжки (мг); K – коефіцієнт перерахунку на 1 л витяжки;

$$K = 1000 / V_2,$$

де V_2 – об'єм витяжки, що взятий для аналізу.

2) шляхом концентрування витяжки *упарюванням* до певного обсягу і аналізу аліквотної частини отриманого розчину (аналогічно п. 1).

Недоліком цих двох методів є те, що поряд з обумовленими речовинами концентруються і сторонні домішки, які можуть заважати визначенню. Може спостерігатися випадання осадів або випаровування речовин, що призведе до втрати визначених речовин.

3) шляхом концентрування за допомогою *екстракції* аналізованих речовин і аналізу аліквотної частини отриманого розчину. Метод оснований на тому, що при збовтуванні водного розчину компонента, що визначається, (витяжки) з невеликою кількістю відповідного органічного розчинника компонент, якій визначається, переходить в розчинник. При виборі розчинника враховують константи розподілу органічних речовин між водою і розчинником [10].

4) шляхом концентрування з застосуванням методу *співосадження*. Цей метод ефективний при визначенні неорганічних речовин, які утворюють осадки при додаванні ряду сполук, наприклад, солей металів або органічних катіонів типу метилового фіолетового, метиленового синього, фуксину або аніонів типу таніну, арсеназо, стільбазо та ін. Такі осадки, які захопили досліджувані мікрокомпоненти, можна спалити і, розчиняючи золу в декількох краплях кислоти, отримати дуже концентрований розчин.

5) шляхом концентрування, застосовуючи *сорбцію* з використанням синтетичних смол типу Полісорб 42/100, активоване вугілля, макросітчасті пористі синтетичні сорбенти на основі стиролу і дивінілбензолу та ін. Потім необхідно провести десорбцію аналізованих речовин з сорбенту за допомогою невеликих кількостей діетилового ефіру або метанолу і аналізувати отриманий концентрований розчин.

б) шляхом концентрування за допомогою *виморожування води*. Цей метод придатний для концентрування речовин, що добре розчиняються у воді при низьких температурах. При заморожуванні досліджуваного розчину вода замерзає, а розчинені у воді речовини залишаються в рідкій фазі.

Для ідентифікації хімічних речовин у рідких середовищах і їх кількісного визначення використовують високочутливі методи аналізу: фотометрію (фотоколориметрію і спектрофотометрію), газову хроматографію, мас-спектрометрію, хроматомасспектрометрію.

Фотометричні методи ґрунтовані на побудові градувальних графіків залежності оптичної густини від концентрації речовин (в мг/л або в мг/мл).

В основі *фотоколориметричного* методу лежить принцип вимірювання ослаблення інтенсивності світлового потоку, що пройшов через пофарбований розчин в області довжини хвиль від 400 до 700 нм. Зі збільшенням концентрації речовини, що визначається, і інтенсивності забарвлення розчину збільшується оптична густина розчину.

В основі *спектрофотометричного* методу лежить принцип виборчого поглинання монохроматичного потоку світлової енергії при проходженні його через досліджуваний розчин (забарвлений або безбарвний).

Методи газорідної і газоадсорбційної *хроматографії* ґрунтовані на різному розподілі молекул компонентів середовища між рухомою газовою фазою і нерухомою фазою в хроматографічній колонці [11].

Принцип *мас-спектрометрії* ґрунтований на дисоціативній іонізації молекул органічних речовин у газоподібному стані і подальшому розподілі їх і аналізі отриманих іонів за їх масою. Іонізація відбувається під впливом електронного удару, високочастотного іскрового розряду, хімічним шляхом.

Утворені при розкладі збуджених молекулярних іонів фрагменти поділяються в мас-аналізаторі на пучки, що містять заряджені частинки певної маси і енергії і реєструються у вигляді *мас-спектрів*.

Основними етапами санітарно-хімічного аналізу *повітряного* середовища є [12]:

- 1) проведення сумарного визначення органічних речовин у повітрі;
- 2) відбір проб повітря для визначення конкретних токсичних речовин;
- 3) витяг токсичних речовин з проб;
- 4) концентрування токсичних речовин;
- 5) ідентифікація.

Сумарне визначення органічних речовин у повітрі проводиться методом каталітичного спалення (або окислення). При цьому органічні сполуки, що містяться в повітрі, спалюються на розпеченій платиновій спіралі. Діоксид вугле-

цю, що утворився, зі струмом повітря надходить в змієподібний поглинач, що містить розчин гідроксиду барію. Надлишок $\text{Ba}(\text{OH})_2$, що не увійшов в реакцію з CO_2 , титрується розчином HCl .

Для сумарного визначення дуже малих концентрацій органічних речовин використовуються прилади, які основані на ефекті *іонізації водневого полум'я*. В основу методу покладено вимір струму іонізації у полум'ї водню, різко зростаючого в присутності органічних сполук. Величина струму іонізації пропорційна кількості *вуглецю*, що згорів в одиницю часу.

Оцінюється також *окисність* (загальний вміст відновників) повітря аналогічно визначенню окисності рідких середовищ за допомогою хлорату калію (KClO_3), біхроматним методом (за допомогою біхромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), перманганатним методом (за допомогою перманганату калію KMnO_4), йодатним методом (за допомогою йодату калію KIO_3) – у мг O_2 /л середовища.

Відбір проб повітря здійснюється на місцях постійного і тимчасового перебування працюючих аспіраційним способом шляхом пропускання його через поглинальні системи протягом 15 хвилин або вакуумним способом – рідини, тверді сорбенти або фільтруючі матеріали, відбором у газові піпетки шляхом продування через них 5–10-кратного об'єму повітря; іноді використовують концентрування речовин з повітря за допомогою поглинальних систем: твердих або рідких – води, спирту, кислот, органічних розчинників, силікагелю, молекулярних сит, активованого вугілля, пористих полімерних сорбентів та ін.

Агрегатний стан токсичної речовини в повітрі (газ, пара, тверда речовина, рідина, аерозоль) визначає вибір фільтрів і сорбентів для використання в приладах для відбору проб.

У *силікагелів* ($\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$) адсорбційна здатність обумовлена наявністю силанольних груп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, здатних до утворення водневих зв'язків з молекулами сорбату. Молекулярні сита (наприклад, цеоліт $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$) адсорбують речовини, молекули яких менші або однакові з діаметром пор сита.

Активоване вугілля (активують водяною парою) має пори різного діаметра від 1 до 100 нм, він вибірково поглинає аліфатичні і ароматичні сполуки. Однак в умовах підвищеної вологості застосування активних вугіль і силікагелю стає неможливим, і в цьому випадку використовують полімерні пористі сорбенти, які можуть бути неполярними, середньополярними і полярними.

До категорії *неполярних* сорбентів можна віднести, наприклад, кополімер стиролу з дивінілбензолом (Полісорб), до *середньополярних* належать кополімери ефірів акрилової або метакрилової кислоти, а до *полярних* – кополімери акрилонітрилу і дивінілбензолу ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$). Перевагою полімерних сорбентів є низьке поглинання водяної пари і достатня термостійкість.

Для відбору проб з повітря на *тверді сорбенти* використовують спеціальні сорбційні пристрої – *колектори*, що являють собою прямі скляні трубки з пористим матеріалом.

Для відбору проб з повітря *нестабільних і реакційноздатних* сполук використовують *охолоджувальні пастки*, де як холодоагенти використовують суміші типів: лід–вода (0 °С), лід–NaCl (мінус 16 °С), тверда вуглекислота – ацетон (мінус 80 °С), рідке повітря (мінус 147 °С), рідкий кисень (мінус 183 °С), рідкий азот (мінус 185 °С).

Для відбору проб повітря з *високим вмістом летких речовин* використовують ємності *обмеженої місткості* (газові піпетки, шприци, пляшки) об'ємом від 0,1 до 2 л.

Для уловлювання з повітря високодисперсних аерозолів застосовують фільтри – зі скловолокна, перхлорвінілового волокна, мембранні фільтри з нітроцелюлози.

Після завершення процесу відбору проб необхідно провести *десорбцію* аналізованих речовин з сорбентів шляхом екстракції органічними розчинниками, такими, як сірковуглець, діетиловий ефір, метанол та ін.

Потім проводять *концентрування* отриманого розчину шляхом упарювання або екстракцією, а потім – *ідентифікацію* речовин за допомогою таких методів, як фотометрія, полярографія, іонометрія, хроматографія, ІКС, УФС та ін.

При відборі проб в рідкі поглинювальні середовища або на тверді сорбенти з подальшою десорбцією речовини розчинником концентрацію речовини (мг/м³) обчислюють за формулою:

$$X = av / bV_{ст} ,$$

де a – маса речовини, яка знайдена в аналізованому обсязі проби, мкг; v – загальний об'єм проби, мл; b – об'єм проби, взятий для аналізу, мл; $V_{ст}$ – об'єм аспірованого повітря, приведений до стандартних умов (при температурі 20 °С і атмосферному тиску 101,33 кПа (760 мм рт.ст.)), л,

$$V_{ст} = V_t (273 + 20) P / [(273 + t) \cdot 101,33],$$

де V_t – об'єм повітря при температурі t в місці відбору, л; P – атмосферний тиск, кПа.

Експрес-контроль повітряного середовища на робочих місцях може бути здійснений за допомогою спеціальних *індикаторних трубок*, заповнених зернистим сорбентом з нанесеним на нього кольороутворюючим реактивом.

Цей хемосорбент змінює свій колір на певну довжину, функціонально залежну від концентрації аналізованої речовини в повітрі (*лінійно-колористичний* метод).

Серійно випускається *універсальний газоаналізатор типу УГ-2* з комплектом з 14 індикаторних трубок, що містять зернений сорбент з кольороутворюючим реагентом на визначувану речовину (табл. 4.1).

Просмоктування повітря проводиться аспіраторами сільфоного типу ручної дії .

Таблиця 4.1 – Визначувана речовина і кольороутворюючий реагент індикатора в УГ-2

Визначувана речовина	Кольороутворюючий реагент
Оксиди азоту	<i>О</i> -діанізидін
Аміак	Бромфеноловий синій
Ацетилен	Йодат калію, сірчана кислота
Ацетон	Гідрохлорид гідроксиламіну, бромфеноловий синій
Бензин	Йодат калію, сірчана кислота
Бензол	Йодат калію, сірчана кислота
Ксилол	Параформальдегід, сірчана кислота
Сірководень	Ацетат свинцю , хлорид барію
Оксид сірки (IV)	Йодид калію, крохмаль, йод, йодид ртуті
Толуол	Йодат калію, сірчана кислота
Вуглеводні нафти	Йодат калію, сірчана кислота
Оксид вуглецю	Йодат калію, сірчана кислота
Хлор	Флуоресцеїн, бромід калію
Етиловий ефір	Оксид хрому (VI)

Користуючись шкалою, що окремо додається або нанесена на індикаторні трубки, можна відразу на місці оцінити стан виробничого повітряного середовища.

5. САНІТАРНО-ГІГІЄНИЧНІ І ТОКСИКОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОКРЕМИХ ПОЛІМЕРІВ

5.1. Поліолефіни

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

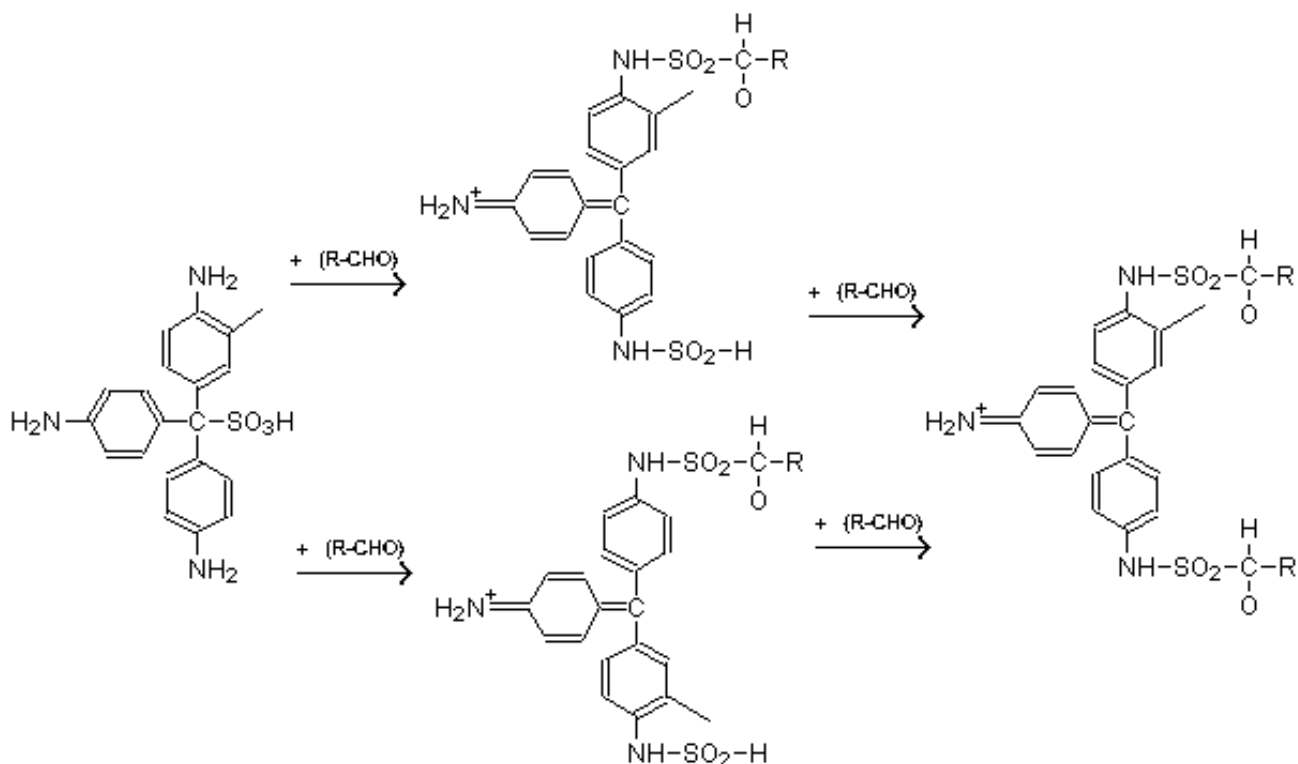
Поліолефіни містять практично в незначних кількостях осмофори – хімічні з'єднання, які різко погіршують органолептичні властивості матеріалів. Це можуть бути залишки каталізаторів – іони алюмінію, титану, хрому, хлору, ванадію, залишки розчинників, що застосовуються для відмивання полімерів від каталізаторів (метиловий спирт, ізопропіловий спирт, бензин, циклогексан та ін.), продукти деструкції, що з'являються в процесі переробки і експлуатації. До них належать: формальдегід, метанол, ізопропанол, органічні кислоти, ненасичені вуглеводні, ацетальдегід, оксиди вуглецю та ін. [1, 6, 13, 14].

Поліетилену високого тиску (ПЕВТ) притаманний парафіновий запах, а поліетилену середнього (ПЕСТ) і низького тиску (ПЕНТ), а також поліпропілену – відтінки запаху спиртового і ароматичного характеру.

Наявність *альдегіду* в кількісному і якісному відношенні визначають за такими реакціями:

1) За реакцією з фуксинсірчистою кислотою – реактивом Шиффа.

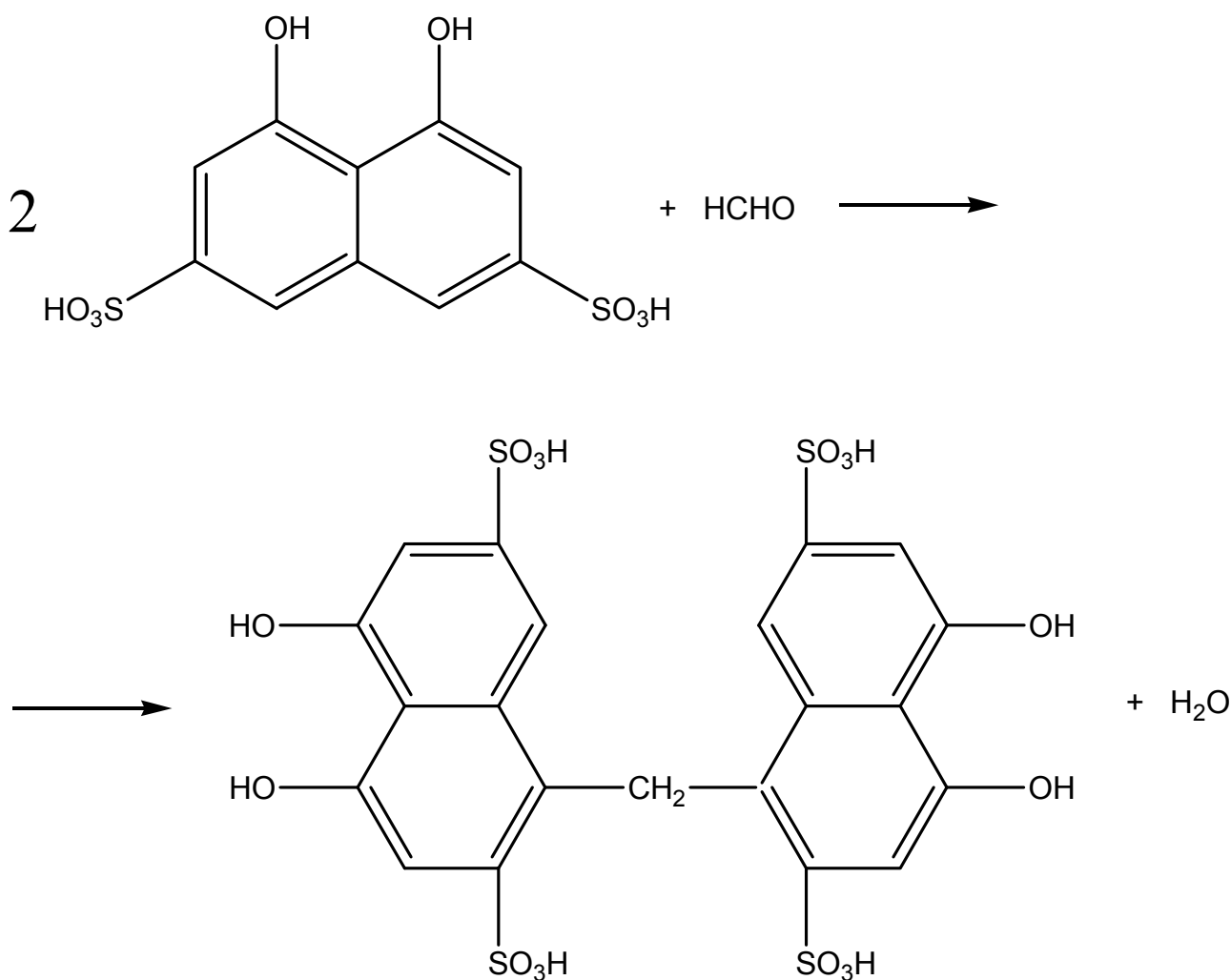
Фуксин ($C_{20}H_{20}N_3 \cdot HCl$) містить первинні аміногрупи, які реагують з карбонільними сполуками, утворюючи відповідні іміноз'єднання (луги Шиффа).



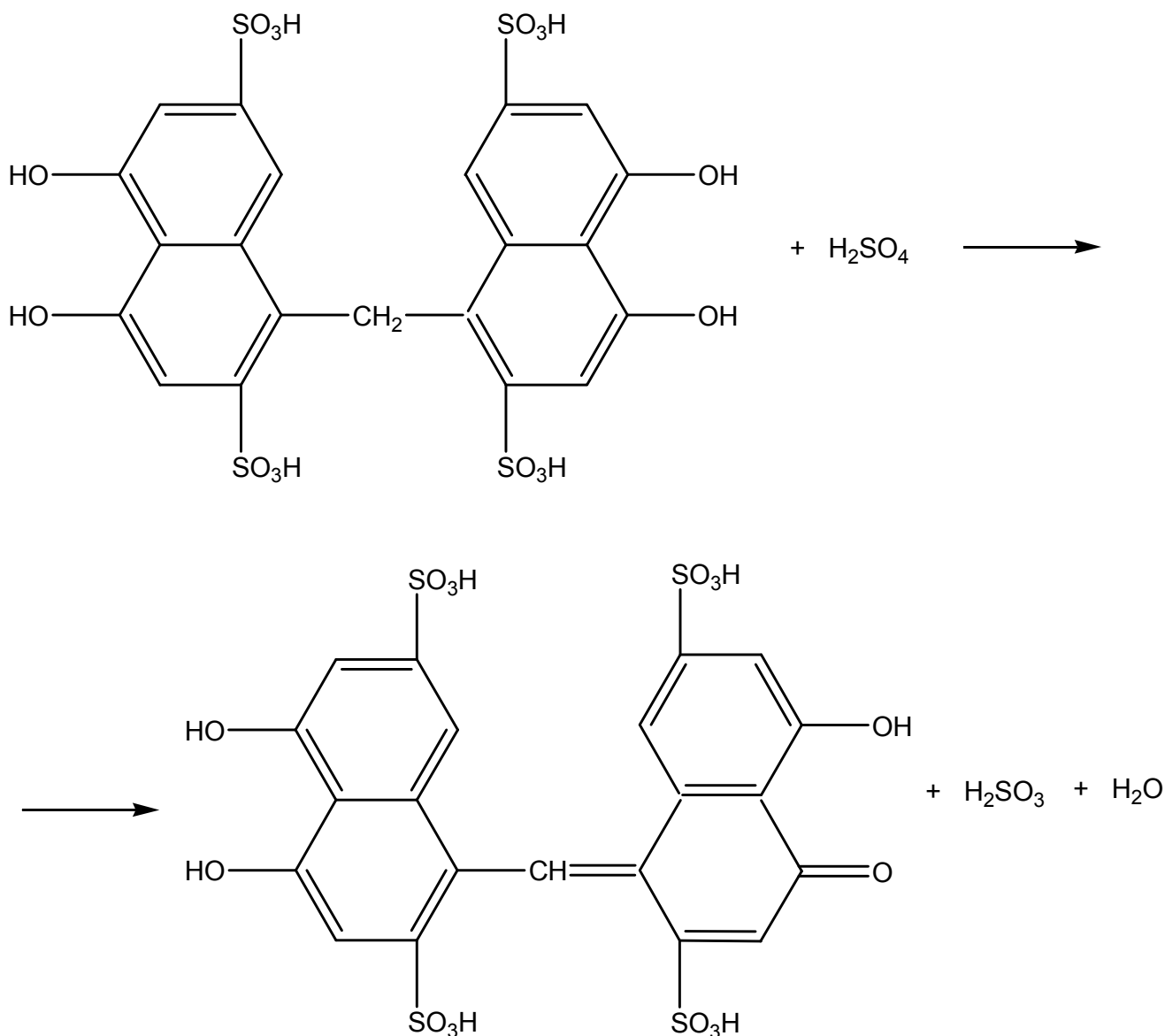
При цьому рожево-фіолетове забарвлення сполуки формальдегіду з реактивом Шиффа переходить в синьо-фіолетову, а забарвлення, обумовлені наявністю інших альдегідів, знебарвлюються.

2) В присутності інших альдегідів формальдегід можна визначити за реакцією з хромотроповою кислотою (1,8-діоксінафталін-3,6-дисульфокислоти $C_{10}H_{10}Na_2O_{10}S_2$) або її динатрієвою сіллю в сірчанокислому середовищі. При нагріванні утворюється з'єднання фіолетового кольору.

При цьому проходять такі реакції: спочатку отримується безкольоровий продукт конденсації,



який потім окислюється сульфатною кислотою і перетворюється в сполуку пурпурного кольору:



3) Фотометричним методом, заснованим на кольоровій реакції формальдегіду з *фенілгідразином* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{NH}_2$) і феріціанідом калію ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) в лужному середовищі. При цьому утворюється оранжеве забарвлення.

4) Фотометричним методом, основаним на кольоровій реакції формальдегіду з ацетилацетоном ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$) в середовищі ацетату амонію. При цьому утворюється жовте забарвлення.

5) Ацетальдегід можна визначити фотометричним методом за кольоровою реакцією з *n*-диметиламінобензальдегідом в середовищі сірчаної кислоти. При цьому утворюється червоно-оранжеве забарвлення.

6) У низькій концентрації і з високою точністю альдегіди визначають методом рідинної хроматографії, газової хроматографії (по реакції з 2,4-динітрофенілгідразином ($(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}-\text{NH}_2$), при прямому хроматографічному визначенні з детектуванням по іонізації у полум'ї.

При визначення *вмісту вільного формальдегіду в готових виробках* принцип методу оснований на реакції формальдегіду з фенілгідразином у присутності окислювача з утворенням сполуки жовтогарячо-червоного кольору. Формальдегід відганяють з водяною парою з наважки змеленого виробу. До отриманого дистилату додають фенілгідразин і окислювач (феріціанід калію). При цьому фенілгідразин окислюється до фенілгідразону. Проміжний продукт цього окиснювання конденсується з формальдегідом, утворюючи речовину, яка забарвлена в жовтогарячо-червоний колір. Головною перевагою методу є його велика вибіркованість.

Карбонові кислоти визначають за такими методиками:

1) методом, оснований на здатності карбонових насичених кислот утворювати забарвлені синьо-фіолетові комплексні з'єднання з мета-ванадатом амонію (NH_4VO_3).

2) визначення ефірів, ангідридів і хлорангідридів карбонових кислот проводять за реакцією утворення забарвлених в яскраво-червоний колір солей при взаємодії гідроксамових кислот з солями заліза (III);

3) газохроматографічним методом з детектуванням по іонізації у полум'ї.

Оксид вуглецю визначають:

1) методом, оснований на відновленні срібла в лужному середовищі з комплексного з'єднання [$\text{AgNO}_3 + n$ -амінобензолсульфамід ($\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NH}_2$)] в присутності оксиду вуглецю. За рахунок отримання колоїдальної дисперсії срібла утворюється *жовте* забарвлення.

2) газохроматографічним методом, оснований на тому, що оксид вуглецю по колонці з молекулярними ситами відокремлюють від супутніх компонентів, і після його конверсії в метан реєструють останній полум'яно-іонізаційним детектором.

Ненасичені вуглеводні (етилен, пропілен та ін.) визначають:

1) фотометричним методом, оснований на окисленні етилену до формальдегіду і подальшим визначенням останнього за реакцією з хромотроповою кислотою;

2) *бромованням* олефінів у темряві з подальшим іодометричним визначенням бромиду, що вступив у реакцію за місцем подвійного зв'язку;

3) газохроматографічним методом з детектуванням по іонізації у полум'ї.

Метиловий спирт визначають фотокolorиметрично, окислюючи його перманганатом калію в присутності сірчаної кислоти до формальдегіду і проводячи реакцію з хромотроповою кислотою.

Невелика кількість спиртів утворюється в поліолефінах в результаті окисної деструкції.

Для визначення метилового спирту готують водну витяжку з поліолефіну при 60 °С протягом 24 годин (при 20 °С настоювання метиловий спирт у водних витяжках, як правило, не виявляється), потім концентрують цю витяжку шляхом відгону: зі 100 мл витяжки відбирають фракцію легколетких сполук об'ємом 20-25 мл і аналізують її.

Ізопропіловий спирт використовується в процесі отримання поліетилену і поліпропілену як розчинник при промиванні гранул полімерів від залишків катализатора, тому він може частково існувати в готових полімерах або у виробках [1].

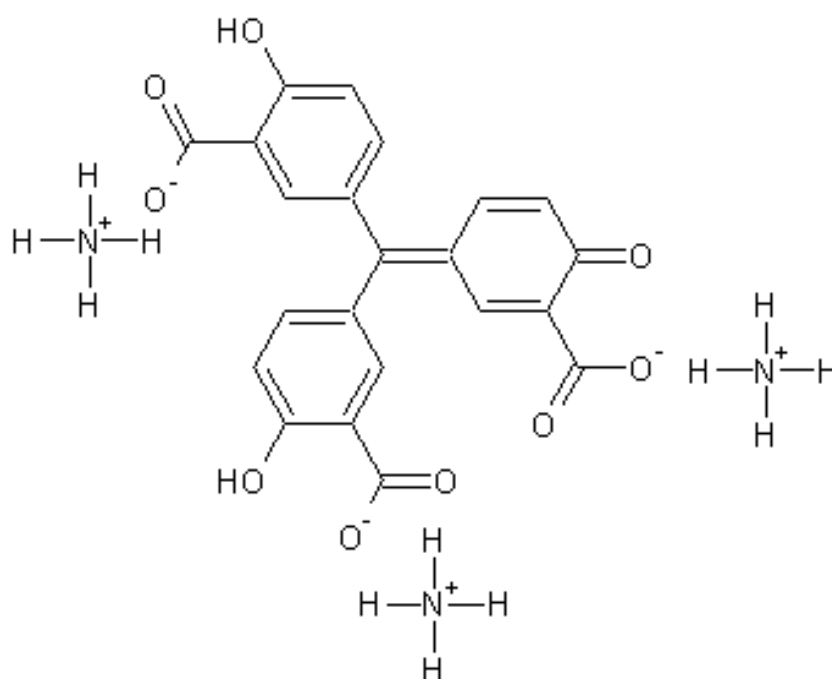
Для визначення ізопропілового спирту готують водні витяжки з полімерів при 20 °С протягом 5 діб, а потім їх концентрують шляхом відгону (із 100 мл витяжки відбирають фракцію легколетких сполук об'ємом 22–25 мл) і аналізують отриману фракцію.

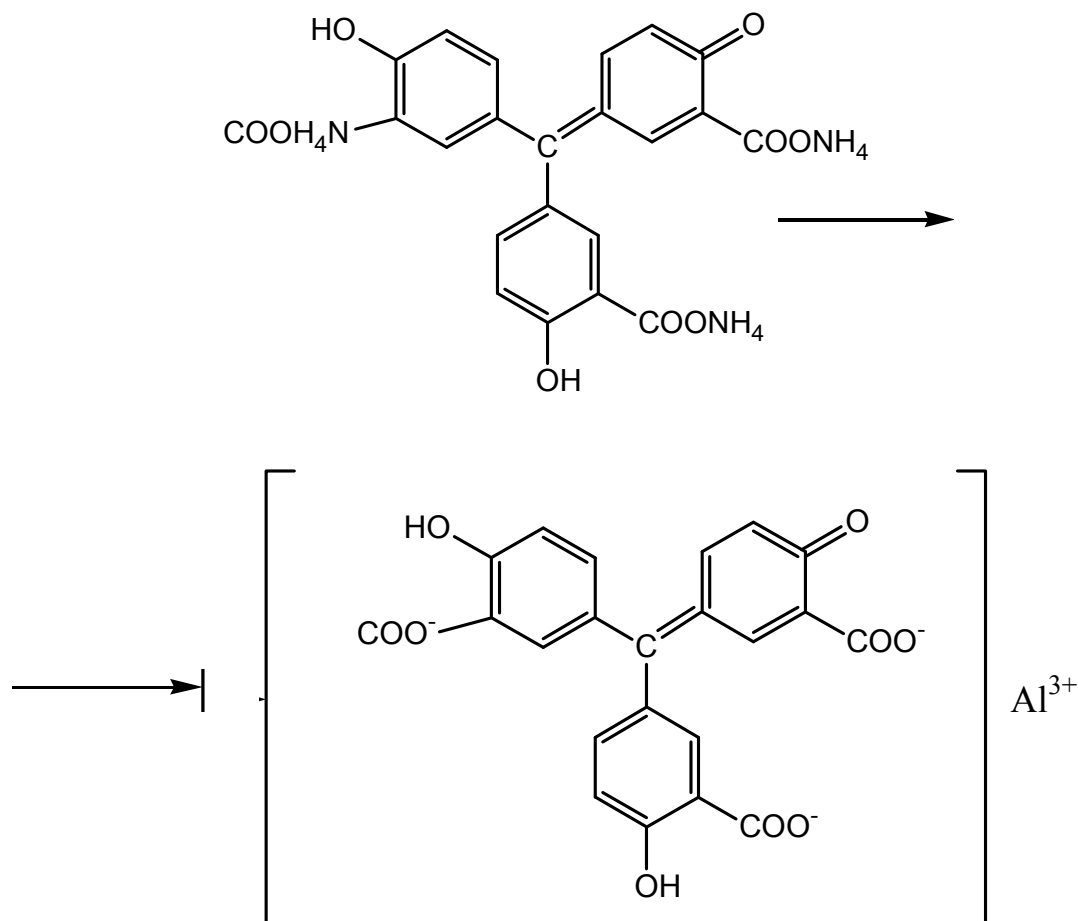
Ізопропіловий спирт визначають фотоколориметрично, окислюючи його персульфатом калію до ацетону, який у лужному середовищі дає з саліциловим альдегідом (НО–С₆Н₄–СНО) забарвлене в пурпурний колір з'єднання.

Іони хлору визначають нефелометричним методом, оснований на утворенні зваженої каламуті хлориду срібла при зв'язуванні іонів хлору нітратом срібла в присутності азотної кислоти. Ступінь помутніння розчину порівнюється зі стандартною шкалою. Інші галогени заважають визначенню.

Іони алюмінію визначають фотоколориметричним методом, оснований на утворенні комплексної сполуки алюмінію з алюміноном (ауринтрикарбоксилат амонію), пофарбованої в червоний колір.

Алюмінон:





Іони титану визначають колориметричним методом, який оснований на утворенні забарвленого в червоний колір з'єднання титану з *хромотроповою* кислотою.

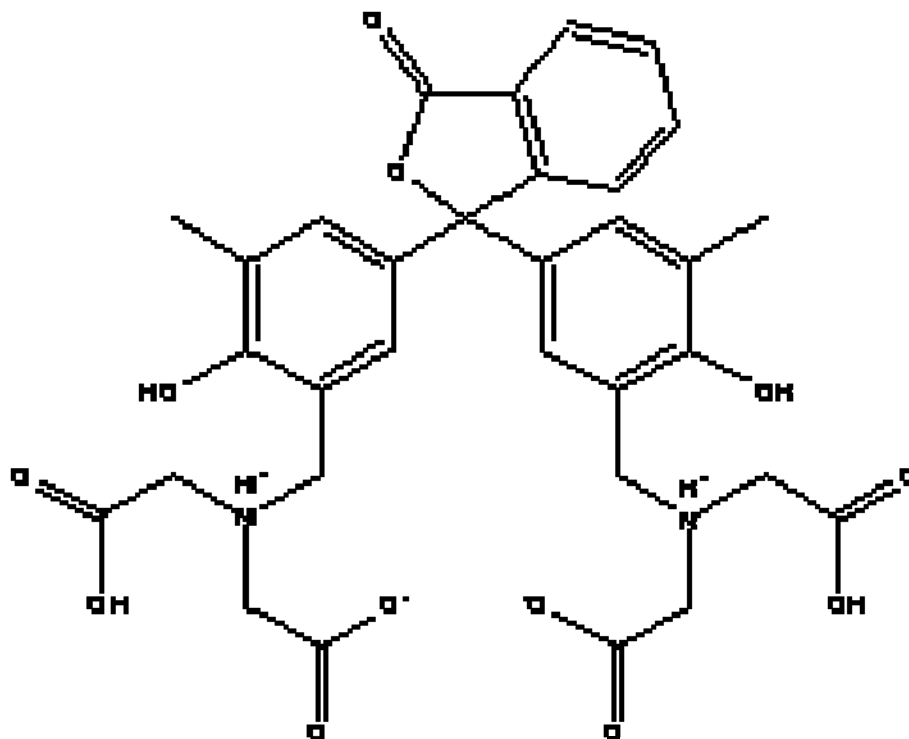
Сполуки *хрому*, в яких хром присутній у вигляді іона хрому *чотирьохвалентного*, є токсичними. Вони вражають шлунково-кишковий тракт, тому присутність сполук хрому в харчових середовищах недопустима.

Іони хрому визначають фотоколориметрично, окислюючи сполуки хрому нижчих валентностей персульфатом амонію до сполук хрому шестивалентного та проводячи далі реакцію з дифенілкарбазидом (C_6H_5NHNH)₂CO), яка дає червоно-фіолетове забарвлення розчину.

З'єднання *ванадію* є отрутами з різноманітною дією на організм: виникають зміни в кровообігу, органах дихання, нервової системи, можуть виникати запальні і алергічні захворювання шкіри.

Визначають іони *ванадію* фотоколориметрично. Метод оснований на здатності іонів ванадію утворювати забарвлені в бузково-рожевий колір з'єднання з крезолфталексоном ($C_{32}H_{32}N_2O_{12}$).

Крезолфталексон:



Пігменти в більшості випадків визначаються шляхом екстракції іонів міді або інших металів, що містяться в них, титрованим розчином дитизону (дифенілтіокарбазон, $C_6H_5N = NC(S)NHNH-C_6H_5$) в хлороформі.

Хлороформ при цьому забарвлюється в різні кольори залежно від природи іонів металів пігментів. Його колір аналізується спектрофотометрично.

Наприклад, при аналізі пігментів зеленого та блакитного фталоціанінового дитизонат міді, що утворився, забарвлює розчин в червоно-фіолетовий колір, а при аналізі пігменту кадмієвого жовтого ($CdS \cdot nZnS \cdot mH_2O$) дитизонат кадмію, що утворився, забарвлює розчин в пурпурний колір

Присутність *стабілізаторів* у витяжках з полімерів визначають спектрофотометричним методом, заснованим на виборчому світлопоглинанні розчинів стабілізаторів в УФ-області спектра з максимумом поглинання при $\lambda = 275$ нм. Концентрацію стабілізатора визначають за оптичною густиною розчину, використовуючи градуирований графік.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 5.1.1

Визначення формальдегіду у водних витяжках з полімерів

Реактиви: сульфатна кислота густиною 1840 кг/м^3 ; хромотропова кислота, 2%-й розчин; йод, 0,1 н розчин; їдкий натр, 20%-й розчин; соляна кислота, 10%-й розчин; тіосульфат натрію, 0,1 н розчин; крохмаль, 0,5%-й розчин; стандартний розчин формальдегіду у воді, 0,01 мг/мл [1, 6].

Стандартний розчин формальдегіду готують розбавленням 1%-го розчину формальдегіду. Тому спочатку з 40%-го формаліну готують 1%-й розчин формальдегіду і визначають в ньому вміст формальдегіду в мг/мл іодометричним методом. Для цього в конічну колбу ємністю 200 мл вводять 1 мл 1%-го розчину формальдегіду, додають 10 мл води, з бюретки приливають 10 мл 0,1 н розчину йоду. Потім по краплях додають 20%-й розчин гідроксиду натрію доти, поки не з'явиться блідо-жовте забарвлення. Через 10 хвилин додають 2 мл 10%-го розчину соляної кислоти до повного виділення йоду, витримують ще 10 хв і титрують надлишковий йод 0,1 н розчином тіосульфату натрію в присутності 0,5%-го розчину крохмалю. Паралельно титрують 0,1 н розчином тіосульфату натрію 10 мл 0,1 н розчину йоду.

Вміст формальдегіду в 1 мл 1%-го розчину формальдегіду (мг/мл) визначають за формулою:

$$X = (a - a_1) \cdot 1,5,$$

де a і a_1 – об'єми 0,1 н розчину тіосульфату натрію, витрачені на титрування контрольної і робочої проби відповідно, мл; 1,5 – кількість міліграмів формальдегіду, яке відповідає 1 мл точно 0,1 н розчину йоду.

Після того як буде визначена концентрація формальдегіду в 1%-му розчині, відповідним розбавленням готують *стандартний* розчин, який вміщує 1 мг/мл формальдегіду. Цей розчин придатний до застосування протягом одного місяця. З нього готують *робочий* розчин із вмістом формальдегіду 0,01 мг/мл безпосередньо перед застосуванням.

Обладнання: конічні колби ємністю 200 мл; бюретка на 25 мл; колориметричні пробірки (120 × 15 мм) з пришліфованими пробками; піпетки на 1 мл з ціною поділки 0,01 мл; піпетки на 2,5 мл; мірні колби ємністю 100 мл; фотоелектроколориметр ФЕК-Н-57 або ФЕК-М.

Методика роботи

У колориметричні пробірки вносять стандартний *робочий* розчин формальдегіду концентрацією 0,01 мг/мл кількістю згідно зі значеннями, які вказані в табл. 5.1, і в окрему пробірку вносять 3 мл аналізованої водної витяжки.

Загальний об'єм у пробірках доводять дистильованою водою до 3 мл (табл. 5.1). Потім в усі пробірки додають по 0,5 мл 2%-ї хромотропової кислоти і по 2 мл концентрованої сульфатної кислоти. Пробірки закривають пробками, вміст їх збовтують і нагрівають 30 хв на киплячій водяній бані. Потім розчини в пробірках охолоджують й інтенсивність фіолетового забарвлення проби порівнюють зі стандартною шкалою (табл. 5.1).

Фотометрування здійснюють фотоелектроколориметром з використанням зеленого або жовтого світлофільтра в кюветах з товщиною шару 5 мм щодо шару дистильованої води. Вміст формальдегіду визначають за калібрувальною кривою, для побудови якої використовують ту ж саму стандартну шкалу. Будують графік з такими координатами: оптична густина – концентрація формальдегіду (мкг).

Таблиця 5.1 – Стандартна шкала для визначення формальдегіду

Реактив	Номер стандарту						
	0	1	2	3	4	5	6
Стандартний робочий розчин формальдегіду концентрацією 0,01 мг/мл, мл	0	0,05	0,10	0,15	0,25	0,35	0,45
Дистильована вода, мл	3,00	2,95	2,90	2,85	2,75	2,65	2,55
Вміст формальдегіду, мкг	0	0,5	1,0	1,5	2,5	3,5	4,5

Обробка результатів

Концентрацію формальдегіду у водній витяжці (в мкг/л) визначають за формулою:

$$X = a \cdot V \cdot 10 / V_1,$$

де a – кількість формальдегіду в аналізованій пробі, мкг; V_1 – об'єм витяжки, що був взятий на аналіз (1–3 мл), мл; V – загальний об'єм витяжки, мл; aV/V_1 – кількість формальдегіду в 100 мл водної витяжки, мкг.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи користуються такими шкідливими речовинами, як концентрована сірчана кислота, хромотропова кислота, розчини гідроксиду натрію, соляної кислоти, а також формальдегіду. Основні роботи з приготування розчинів реактивів треба виконувати під витяжкою. Слід обережно приливати реактиви, додержуватися правил змішування реактивів. Якщо треба реактиви відбирати піпеткою, необхідно використовувати гумову грушу. При потраплянні розчинів на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Яку небезпеку для організму людини становить формальдегід, що присутній в полімерах?
2. Які існують методи визначення вмісту формальдегіду у водних витяжках з полімерів?
3. На чому оснований метод визначення вмісту формальдегіду за реакцією з хромотроповою кислотою?
4. Як визначити вміст вільного формальдегіду в готових полімерних виробках?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі слід вказати тему та мету роботи, описати методику визначення формальдегіду вказаним методом, написати необхідні реакції, побудувати, де треба, калібрувальні графіки та навести розрахунок визначення кількості формальдегіду у водній витяжці з полімеру.

Лабораторна робота 5.1.2

Визначення вмісту вільного формальдегіду в готових виробках з полімерів

Реактиви: фенілгідразин солянокислий, 7,5%-й водний розчин; ізопропіловий спирт; феріціанід калію, 5%-й розчин; їдкий натр, 10 %-й розчин; формальдегід, стандартний розчин (25 мл 40%-го формаліну розводять водою в мірній колбі до об'єму 1 л – розчин *A*; розводять 10 мл розчину *A* водою в мірній колбі до об'єму 1 л, отримують розчин *B*. Вміст формальдегіду в розчині *B* визначають йодометрично. Він повинен бути приблизно 0,1 мг/мл).

Обладнання: прилад для перегонки з водяною парою; мірні колби ємністю 100, 500 і 1000 мл; піпетки на 5, 10 мл; циліндри мірні на 100 мл; фотоелектроколориметр ФЕК-Н-57 або ФЕК-М.

Методика роботи

Побудова калібрувальної кривої.

В 10 мірних колб ємністю 100 мл вносять послідовно 0,1; 0,2; 0,3; ... 1,0 мл розчину *B* формальдегіду, розбавляють розчин у кожній колбі до позначки дистильованою водою і добре перемішують.

Відбирають піпеткою по 0,5 мл із розчинів, що були приготовлені для побудови калібрувальної кривої, додають по 0,5 мл ізопропілового спирту і по 0,5 мл розчину солянокислого фенілгідразину. Через 10 хвилин додають по 0,3 мл розчину феріціаніду калію, потім через 5 хвилин по 2 мл розчину NaOH. Розчин залишають на 4 хв, потім його розбавляють до об'єму 20 мл дистильованою водою, добре перемішують і переносять в кювету фотоелектроколориметра.

Через 10 хвилин після розбавлення вимірюють при синьому світлофільтрі оптичну густину розчину відносно розчину, що був отриманий в холостому досліді з тими ж реактивами. По осі абсцис відкладають концентрацію формальдегіду (мг/мл), а по осі ординат – показник оптичної густини розчинів.

Для визначення вмісту вільного формальдегіду в готовому виробі наважку 1,5–2,0 г тонкозмеленого виробу, що зважений з точністю до 0,0002 г, насилають в колбу для перегонки і приливають 100 мл дистильованої води. Потім відганяють формальдегід з водяною парою в мірну колбу ємкістю 500 мл до негативної реакції у відгоні на формальдегід. Пробу роблять таким чином: відбирають 1–2 мл дистилату з холодильника і додають розчини в тій же послідовності і кількості, що і при побудові калібруючої кривої. Відсутність забарвлення вказує на повноту відгону. Розчин у мірній колбі розбавляють дистильованою водою до позначки і добре перемішують. Переносять 0,5 мл розчину в колбу і далі все роблять так, як і при побудові калібрувальної кривої.

За величиною оптичної густини розчину визначають вміст формальдегіду в ньому, використовуючи калібруючу криву.

Обробка результатів

Вміст формальдегіду розраховують за формулою:

$$X = a \cdot v \cdot 100 / c \cdot g, \%$$

де a – загальна кількість дистилату, мл; v – кількість формальдегіду, що знайдено в досліджуваному об'ємі, г; c – кількість дистилату, що використано для аналізу, мл; g – наважка виробу, г.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи користуються такими шкідливими речовинами, як розчини гідроксиду натрію, а також формальдегіду. Крім того, використовують установку з водяною парою. Основні роботи з приготування розчинів реактивів треба виконувати під витяжкою. Слід обережно приливати реактиви, дотримуватися правил змішування реактивів. Якщо треба реактиви відбирати піпеткою, необхідно використовувати гумову грушу. При попаданні розчинів на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Яку небезпеку для організму людини становить формальдегід, що присутній в полімерах?
2. Які існують методи визначення вмісту формальдегіду у водних витяжках з полімерів?

3. На чому оснований метод визначення вмісту формальдегіду за реакцією з хромотроповою кислотою?

4. Як визначити вміст вільного формальдегіду в готових полімерних виробках?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення формальдегіду вказаним методом, написати необхідні реакції, побудувати, де треба, калібрувальні графіки та навести розрахунок визначення кількості формальдегіду безпосередньо в полімері.

Лабораторна робота 5.1.3

Визначення ізопропілового спирту у водних витяжках з полімерів

Реактиви: стандартний розчин ізопропілового спирту у воді, 100 мкг/мл; персульфат калію, 1%-й розчин; бісульфіт калію, 5%-й розчин; їдкий натр, 38%-й розчин; дистильована вода; етиловий спирт, ректифікат; саліциловий альдегід, 20%-й розчин в етиловому спирті.

Обладнання: комплект колориметричних пробірок з пришліфованими пробками; піпетки на 0,1; 1 і 5 мл; центрифуга, 3000–5000 об/хв; фотоелектроколориметр ФЕК-Н-57.

Методика роботи

Заздалегідь готують водну витяжку з поліолефіну при 60 °С протягом 24-х годин (при 20 °С настоювання ізопропіловий спирт у водних витяжках, як правило, не виявляється), потім концентрують цю витяжку шляхом відгону: зі 100 мл витяжки відбирають фракцію легколетких сполук об'ємом 20–25 мл і аналізують її.

У пробірку відбирають 2 мл відгону водної витяжки. Одночасно готують стандартну шкалу (табл. 5.2).

У пробірки шкали і проб вносять по 0,2 мл персульфату калію і швидко закривають, щоб не вивітривався ацетон, що утворюється. Пробірки ставлять в термостат, температуру якого повільно підвищують до 50 °С; проби витримують при цій температурі протягом 30 хв і охолоджують до кімнатної температури. Потім в ці пробірки приливають по 0,2 мл розчину бісульфіту калію, перемішують і додають по 2,0 мл розчину їдкого натру, знову перемішують. До розчинів приливають по 0,2 мл саліцилового альдегіду й енергійно струшують пробірки.

Таблиця 5.2 – Стандартна шкала для визначення ізопропілового спирту

Реактив	Номер стандарту							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Стандартний розчин ізопропілового спирту 100 мкг/мл, мл	0	0,02	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
Дистильована вода, мл	2,00	1,98	1,95	1,90	1,80	1,70	1,60	1,50
Вміст ізопропілового спирту, мкг	0	2	5	10	20	30	40	50

Всі розчини протягом 15–20 хвилин термостатують при 80 °С, охолоджують протягом 30 хв до кімнатної температури. З'являється пурпурне забарвлення. При необхідності розчини освітлюють центрифугуванням.

Оптичну густину робочих проб і стандартних розчинів визначають на приладі ФЕК-Н-57 з зеленим світлофільтром № 4 (при $\lambda = 508$ мкм) в кюветах, у яких відстань між робочими гранями 10 мм. Потім будують градувальний графік залежності $D = f(C)$ і за ним знаходять вміст ізопропілового спирту в досліджуваній витяжці.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливими речовинами є 38%-й розчин гідроксиду натрію та 20%-й розчин саліцилового альдегіду. При роботі з ними необхідно бути обережними і суворо додержуватися правил змішування реактивів. При попаданні їх на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Яку шкідливу дію на організм людини може чинити ізопропіловий спирт?
2. В яких полімерах і у зв'язку з чим можуть міститися залишкові кількості ізопропілового спирту?
3. На чому основані методи визначення вмісту ізопропілового спирту в полімерах?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення ізопропілового спирту, побудувати калібрувальний графік і визначити за ним вміст ізопропілового спирту в досліджуваному розчині витяжки з полімерного матеріалу.

Лабораторна робота 5.1.4

Визначення метилового спирту з хромотроповою кислотою

Реактиви: робочий стандартний розчин метилового спирту у воді, 0,01 мг/мл (спочатку готують *вихідний* розчин: в мірну колбу ємністю 50 мл наливають 20 мл двічі перегнаної води, потім колбу зважують на аналітичних терезах, поміщають у колбу 3–4 краплі перегнанного метилового спирту і знову зважують, за різницею маси визначають кількість метилового спирту, розчин у колбі доводять до мітки бідистильованою водою, потім розраховують вміст метилового спирту в 1 мл розчину; перед визначенням метилового спирту у витяжках з полімерів із *вихідного* розчину готують *робочий стандартний* розчин з вмістом метилового спирту 0,01 мг/мл), сірчана кислота, концентрована (густина 1840 кг/м³) і 25%-й розчин; дистильована вода; перманганат калію, 0,2%-й розчин; сульфат натрію (Na₂SO₃), 5%-й розчин; хромотропова кислота (1,8-діоксинафталін-3,6-дісульфонова кислота), 1%-й розчин, свіжоприготовлений.

Обладнання: комплект колориметричних пробірок ємністю 10 мл; піпетки на 0,1; 1,0; 2; 5 мл.

Методика роботи

Для визначення метилового спирту готують водну витяжку з поліолефіну при 60 °С протягом 24 годин (при 20 °С настоювання метиловий спирт у водних витяжках, як правило, не виявляється), потім концентрують цю витяжку шляхом відгону: зі 100 мл витяжки відбирають фракцію легколетких сполук об'ємом 20-25 мл і аналізують її.

Метод визначення метилового спирту з хромотроповою кислотою оснований на окисленні його перманганатом калію в присутності сірчаної кислоти до формальдегіду і проведенні кольорової реакції з хромотроповою кислотою.

У колориметричну пробірку наливають 2,0 мл відгону витяжки. Одночасно готують стандартну шкалу з вмістом метилового спирту від 0 до 0,01 мкг (табл. 5.3).

Таблиця 5.3 – Стандартна шкала для визначення метилового спирту

Реактив	Номер стандарту						
	1	2	3	4	5	6	7
Робочий стандартний розчин метилового спирту (1 мл = 0,01 мг метилового спирту), мл	0	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
Дистильована вода, мл	2,00	1,90	1,80	1,60	1,40	1,20	1,00
Вміст метилового спирту, мкг	0	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,01

Для окиснення метилового спирту до формальдегіду у всі пробірки з пробою і стандартною шкалою приливають по 0,5 мл 25%-го розчину сірчаної кислоти і по 0,2 мл 0,2%-го розчину перманганату калію, пробірки струшують і витримують протягом 5 хвилин.

Для знебарвлення надміру перманганату калію в пробірки обережно по краплях приливають 5%-й розчин сульфїту натрію. Потім у кожен пробірку додають по 0,4 мл 1%-го розчину хромотропової кислоти і по 1,7 мл концентрованої сірчаної кислоти. Пробірки енергійно струшують і нагрівають на киплячій водянній бані протягом 30 хв.

Ступінь забарвлення проб порівнюють зі шкалою тільки після охолодження пробірок.

Обробка результатів

Концентрацію метилового спирту у витяжці розраховують за формулою (мкг/мл):

$$X = a \cdot V_1 \cdot 10 / V_2,$$

де a – вміст метилового спирту в об'ємі відгону, що аналізується (2,0 мл), мкг; V_1 – загальний об'єм відгону, що аналізується (22–25 мл), мл; V_2 – об'єм відгону, що взятий для аналізу (2 мл), мл; aV_1/V_2 – вміст метилового спирту в 100 мл водної витяжки, мкг.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливими речовинами є концентрована сірчана кислота та хромотропова кислота. При роботі з ними необхідно бути обережними і суворо додержуватися правил змішування реактивів. При попаданні їх на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. В якому випадку можливий вміст метилового спирту в полімерах?
2. Яку небезпеку для людини може становити метиловий спирт?
3. На чому оснований метод визначення залишків метилового спирту в полімерах?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення метилового спирту з хромотроповою кислотою, навести таблицю зі стандартною шкалою та розрахунок концентрації метилового спирту у витяжці з полімеру.

Лабораторна робота 5.1.5

Визначення метилового спирту з фуксинсірчистою кислотою

Реактиви: стандартний розчин метилового спирту у воді, 10 мг/мл (спочатку готують *вихідний* розчин: в мірну колбу ємністю 50 мл наливають 20 мл двічі перегнаної води, потім колбу зважують на аналітичних терезах, поміщають в колбу 3–4 краплі перегнаного метилового спирту і знову зважують, за різницею маси визначають кількість метилового спирту, розчин у колбі доводять до мітки бідистильованою водою, потім розраховують вміст метилового спирту в 1 мл розчину і готують *стандартний* розчин з вмістом метилового спирту 10 мг/мл; перед визначенням метилового спирту у витяжках з полімерів із *стандартного* розчину готують *робочий стандартний* розчин з вмістом метилового спирту 0,1 мг/мл), сірчана кислота, концентрована (густина 1840 кг/м³), суміш сірчаної кислоти з етиловим спиртом (2 мл спирту і 4 мл концентрованої сірчаної кислоти доводять дистильованою водою до 100мл); дистильована вода; перманганат калію, 5%-й розчин; щавлева кислота 8%-й розчин; розчин фуксинсірчистої кислоти (0,2 г хімічно чистого основного кристалічного фуксину розчиняють в 120 мл бідистильованої гарячої води, після охолодження розчину додають 6 г зневодненого сульфїту натрію, що розчинений в 20 мл бідистильованої води, потім додають 4 мл хлороводневої кислоти густиною 1190 кг/м³ і доводять суміш бідистильованою водою до 200 мл; вміст колби фільтрують і поміщають в темну скляну ємність з притертою пробкою, розчин має бути безкольоровим або злегка жовтоватим).

Обладнання: комплект колориметричних пробірок ємністю 10 мл; піпетки на 0,1; 1,0; 5 мл.

Методика роботи

Для визначення метилового спирту готують водну витяжку з поліолефіну при 60 °С протягом 24 годин (при 20 °С настоювання метиловий спирт у водних витяжках, як правило, не виявляється), потім концентрують цю витяжку шляхом відгону: зі 100 мл витяжки відбирають фракцію легколетких сполук об'ємом 20–25 мл і аналізують її.

Метод визначення метилового спирту з фуксинсірчистою кислотою оснований на окисленні його перманганатом калію в присутності сірчаної кислоти до формальдегіду і проведенні кольорової реакції з фуксинсірчистою кислотою.

У колориметричну пробірку наливають 3,0 мл відгону витяжки. Одночасно готують стандартну шкалу з вмістом метилового спирту від 0 до 0,3 мкг (табл. 5.4).

Таблиця 5.4 – Стандартна шкала для визначення метилового спирту

Реактив	Номер стандарту						
	1	2	3	4	5	6	7
Робочий стандартний розчин метилового спирту (1 мл = 0,1 мг метилового спирту), мл	0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
Дистильована вода, мл	3,00	2,50	2,00	1,50	1,00	0,50	0
Вміст метилового спирту, мкг	0	0,05	0,1	0,15	0,20	0,25	0,30

Для окиснення метилового спирту до формальдегіду у всі пробірки з пробою і стандартною шкалою приливають по 1 мл суміші спирту з сірчаною кислотою і по 1 мл 5%-го розчину перманганату калію, пробірки струшують і витримують протягом 2-х хвилин.

Для знебарвлення надміру перманганату калію в пробірки приливають по 1 мл 8%-го розчину щавлевої кислоти і вміст перемішують. Потім додають по 1 мл концентрованої сірчаної кислоти і, після перемішування, по 5 мл фуксинсірчистої кислоти. Вміст знову перемішують і залишають стояти протягом часу.

У присутності метилового спирту, що окислився перманганатом до формальдегіду, з'являється фіолетове, а при малих його кількостях – блакитне забарвлення.

Ступінь забарвлення проб порівнюють зі стандартною шкалою.

Обробка результатів

Концентрацію метилового спирту у витяжці розраховують за формулою, мкг/л,

$$X = a \cdot V_1 / V_2,$$

де a – вміст метилового спирту в об'ємі відгону, що аналізується (3,0 мл), мкг; V_1 – загальний об'єм відгону, що аналізується (22–25 мл), мл; V_2 – об'єм відгону, що взятий для аналізу (3 мл), мл; aV_1/V_2 – вміст метилового спирту в 100 мл водної витяжки, мкг.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливими речовинами є концентрована сірчана кислота та фуксинсірчиста кислота. При роботі з ними необхідно бути обережними і суворо додержуватися правил змішування реактивів. При попаданні кислот на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. В якому випадку можливий вміст метилового спирту в полімерах?
2. Яку небезпеку для людини може становити метиловий спирт?
3. На чому оснований метод визначення залишків метилового спирту в полімерах?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення метилового спирту з фуксинсірчистою кислотою, навести таблицю зі стандартною шкалою та розрахунок концентрації метилового спирту у витяжці з полімеру.

5.2. Полістирол і кополімери стиролу

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Вироби з полістиролу потенційно можуть становити небезпеку для здоров'я людини при безпосередньому контакті з ними, а також при використанні їх як упаковку харчових продуктів, що обумовлено виділенням з полімеру залишків мономеру стиролу, пластифікаторів, стеарату цинку, наповнювачів, барвників, а при переробці у вироби при температурі 150–240 °С в повітряне середовище можуть виділятися ненасичені вуглеводні, етилбензол, бензальдегід, формальдегід, толуол, бензол, метиловий спирт, оксид вуглецю, пил полістиролу та ін. При переробці кополімерів стиролу можуть виділятися, крім стиролу, акрилонітрил, метилметакрилат, аміак, ціаністий водень [1, 5, 6, 8].

Найбільш вірогідним можливе виділення стиролу, який діє токсично. Наприклад, при вмісті стиролу у водних витяжках або модельних середовищах більш 0,5 мг/л у тварин, які п'ють ці розчини, з'являються симптоми отруєння, які пов'язані з порушенням процесів кровотворення і зміни функціонального стану печінки.

Кращим з гігієнічної точки зору є суспензійний полістирол марок ПСС, ПССП, який застосовується, наприклад, в медицині для виготовлення шприців одноразового використання [15, 16].

Більш придатними для контакту з харчовими продуктами є АБС-пластики, тому що з них виділяється менша кількість стиролу. Органолептичні ж властивості АБС-пластиків залежать від кількості використаного при синтезі регулятора росту ланцюга (трет-додецилмеркаптану). При введенні його при синтезі більше 0,4 % витяжки з АБС-пластику набувають запахи і присмаки меркаптану.

Вироби з полістиролу, що спінується, до останнього часу не рекомендувалися для контакту з харчовими продуктами, оскільки з них у модельні середовища стирол виділяється в кількостях, що перевищують допустимий рівень міграції (ДКМ = 0,01 мг/л) в десятки разів [17].

Вакуумування полістиролу на стадії грануляції сприяє поліпшенню органолептичних і санітарно-хімічних властивостей гранул і виробів з них у 2–6 разів.

Визначення стиролу. Вкрай реакційноздатна вінільна група стиролу відповідала за більшість реакцій, покладених в основу методів його визначення.

Стирол утворює азеотропну суміш з метиловим спиртом, киплячу при 64,2 °С. Тому з усіх доступних способів вилучення стиролу з харчових продуктів (екстракція, перегонка з водяною парою і ін.) найбільш прийнятною є азеотропна розгонка, що характеризується високою вибірковістю. Потім стирол можна визначити УФ-спектрофотометрично при довжині хвилі $\lambda = 248$ нм.

До колориметричних методів визначення стиролу належать: нітрування, окислення перманганатом калію і йодною кислотою, взаємодія з сірчаною кислотою і солями ртуті [1, 2].

Розчини нітрополістиролу після нейтралізації пофарбовані в жовтий колір. Перманганатом калію стирол окиснюється до формальдегіду, а потім проводиться реакція з хромотроповою кислотою з утворенням забарвленої у фіолетовий колір сполуки або реакція з фенілгідразином в присутності фероціаніду калію з утворенням сполуки оранжевого кольору. При визначенні стиролу з концентрованою сірчаною кислотою розчин забарвлюється в жовтий колір. При взаємодії стиролу з ацетатом ртуті в етанолі утворене ртутьорганічне з'єднання стиролу проявляється у вигляді сполуки фіолетового кольору при додаванні розчину дитизону в тетрахлорметані. Цей принцип застосовується в методі тонкошарової та паперової хроматографії. Причому кількість стиролу в методі паперової хроматографії можна визначити шляхом порівняння площі плями на папері для досліджуваної проби з площами плям стандартних розчинів – «свідків».

Найбільш поширений метод визначення *стиролу* оснований на взаємодії ароматичних вуглеводів з сумішшю формальдегіду і сірчаної кислоти, що приводить до утворення забарвлених у коричневий колір продуктів. Цей метод може використовуватися для визначення стиролу не тільки у водних витяжках, але і в деяких модельних середовищах: 2%-й оцтової, 1%-й винної, 0,3%-й 3%-й молочної кислотах, 5%-му розчині кухонної солі, а також у газованій воді (розчин вуглекислого газу, рН = 4,5).

Як екстрагуючий агент використовують хлороформ. Метод не годиться для визначення стиролу в спиртових витяжках, тому що етиловий спирт добре розчиняється в хлороформі. Цим методом можна визначати також інші ароматичні вуглеводи: бензол, толуол та ін.

Альфа-метилстирол, бензол, толуол, етилбензол, бензальдегід, сти́рол можна визначати при прямому газохроматографічному визначенні вмісту речовин з детектуванням за іонізацією у полум'ї.

Безпосередньо в полістиролі вміст залишкових мономерів і, перш за все, сти́ролу визначають не прямим газохроматографічним методом, а *парофазним* аналізом, при якому в хроматограф вводять не безпосередньо аналізований полімер або його розчин, а газову фазу, що знаходиться в контакті з ним або з його розчином. Концентрацію мономеру в полімері або в його розчині визначають за законом розподілу:

$$C = KC_2,$$

де C_2 – концентрація мономеру в рівноважній газовій фазі; K – коефіцієнт розподілу для аналізованої марки полімеру.

Аналіз можна проводити як у рівноважних, так і в нерівноважних умовах.

При аналізі *рівноважної* газової фази в найпростішому варіанті наважку полімеру поміщають в пеніциліновий флакон з фторопластовою пробкою, ущільненою прокладкою із силіконової гуми, який потім вставляють в патрон з кришкою, що загвинчується. Патрон витримують в термостаті для рівноважного розподілу мономеру між твердою або рідкою і газовою фазами. Потім нагрітим шприцом відбирають з флакона 1–3 см³ газової фази і вводять в хроматограф. Визначивши концентрацію мономеру в газовій фазі, розраховують його первісну концентрацію в полімері.

Час встановлення рівноваги в газовій фазі, що знаходиться в контакті з полімером, залежить від температури, співвідношення обсягів фаз, летючості мономеру. Хоча аналіз газової фази над твердим зразком приблизно в 10 разів чутливіший *розчинного* методу, він може бути застосований лише до зразків, для яких система швидко наближається до рівноваги (полімерні плівки для упаковки, порошки полімерів пухкої структури). У разі ж використання для аналізу великих гранул полімерів рівновага тверда фаза – газ навіть при високих температурах встановлюється занадто довго. Тому в даному випадку використовується *розчинний* метод, при використанні якого рівновага встановлюється набагато швидше. Кращими для парофазного аналізу є висококиплячі розчинники, які мають більший, ніж у залишкового мономеру, час утримання (диметил-ацетамід $\text{CH}_3\text{COON}(\text{CH}_3)_2$, диметилформамід $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$).

Додавання до розчину полімеру невеликої кількості води призводить до збільшення рівноважної концентрації мономеру в газовій фазі, що призводить до збільшення чутливості методу до 10–6 %.

Для побудови калібрувальної кривої готують стандартні розчини полімеру, додають до них стандартні розчини мономеру і витримують протягом 1 години при 90 °С.

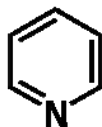
Акрилонітрил є також токсичною сполукою. Його токсична дія характеризується ураженням центральної нервової системи, серцево-судинної і дихальної систем. Він подразнює слизові оболонки очей і верхніх дихальних шляхів, а при контакті зі шкірою викликає почервоніння, свербіж і опіки (ДКМ = 0,05 мг/л, ГДК у воді = 2,0 мг/л).

Фотометричний метод визначення *акрилонітрилу* оснований на взаємодії його з бромом і кольорової реакції бромціану з піридин-сульфанілатним реактивом (5%-й розчин сульфанилової кислоти в суміші піридину, води і хлористоводневої кислоти в співвідношенні 6:3:1) з утворенням червоного забарвлення.

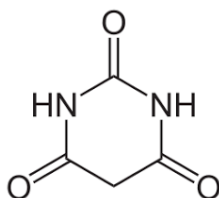
Ціаністий водень є дуже токсичним з'єднанням, він вражає центральну нервову систему, викликає параліч дихальних шляхів і серця, проникає через шкірні покриви (ГДК у повітрі раб.з. = 0,3 мг/м³).

Фотометричний метод визначення *ціановодню* оснований на його реакції з піридин-барбітуровим реактивом (піридин + барбітурова кислота + HCl). Сумарно з акрилонітрилом його визначають за реакцією з піридин-бензидиновим (піридин + бензидин) реактивом.

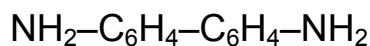
Піридин



Барбітурова кислота



Бензидин C₁₂H₁₂N₂



Пластифікатори вводять у полістирольні пластики в кількості 1–2 %. Відсутність хімічного зв'язку з полімером створює можливість постійної міграції пластифікаторів на поверхню полімеру і виділення їх у навколишнє середовище.

Ефірам *фталевої* кислоти притаманна загальнотоксична дія різного ступеня вираженості і специфічна дія на нервову систему, деякі з них мають здатність до кумуляції. Менш токсичним є діізоналфталат C₂₆H₄₂O₄.

Ефіри *себацінової, адипінової, лимонної* кислот, а також стеаринова кислота і її солі, медичне, вазелінове масло вважаються практично нетоксичними речовинами (наприклад, ДКМ для ДБФ $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ становить 0,25 мг/л, для ДОФ $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$ – 2,0 мг/л, а для ДБС $C_8H_{16}(COOC_4H_9)_2$ і ДОС $C_8H_{16}(COOC_8H_{17})_2$ – 4,0 мг/л) [1].

Фотоколориметричний метод аналізу пластифікаторів оснований на омиленні складних ефірів сірчаною кислотою до відповідних спиртів і визначенні їх за кольоровою реакцією з пара-диметиламінобензальдегідом (оранжево-червоне забарвлення);

Газохроматографічний метод оснований на концентруванні фталатів в етанол і визначенні детектуванням за іонізацією полум'я;

Спектрофотометричний метод аналізу пластифікаторів оснований на визначенні світлопоглинання їх хлороформних екстрактів в УФ світлі при $\lambda = 275$ нм.

Як мастильні речовини при виробництві полістиролів, як і більшості інших полімерів, застосовують нетоксичні речовини: стеарат кальцію або стеарат цинку $(C_{17}H_{35}COO)_2Zn$. Хімічно вони не зв'язуються з полімерами.

Стеарат цинку визначають *нефелометричним* методом, який оснований на його мінералізації і подальшим визначенням іонів цинку за реакцією з солянокислим діантипірилметилметаном в присутності роданід-іона $(CN(CH_3)(C_{11}H_{11}ON_2)_2 \cdot HSCN)$.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 5.2.1

Визначення стиролу у витяжках з полістирольних пластиків

Реактиви: стандартний розчин стиролу в хлороформі, 0,1 мг/мл; формалінсірчаний реактив: змішують 1 мл 37%-го розчину формальдегіду зі 100 мл сірчаної кислоти (густина 1840 кг/м^3); хлороформ, х.ч. (не повинен забарвлювати формалінсірчаний реактив при струшуванні в ділильній лійці, інакше його треба очищати перегонкою або промиванням декількома порціями сірчаної кислоти до зникнення забарвлення).

Обладнання: ділильні лійки ємністю 50 і 250 мл; колби Бунзена; фільтр-лійки Шотта скляні № 3; водоструминний насос; фотоелектроколориметр ФЕК-Н-57.

Методика роботи

Готують заздалегідь витяжки з полістирольних пластиків шляхом витримання зразків полімерів у воді або 1–3-х розчинах оцтової, винної, молочної

кислот, або 5%-му розчині кухонної солі протягом 24–48 год при кімнатній температурі зі співвідношенням $S:V = 1:1$.

Побудова калібрувального графіка. У мірні колби на 100 мл відбирають різні кількості стандартного розчину стиролу таким чином, щоб вміст його складав 0,005; 0,01; 0,02; 0,05 мг залежно від допустимих кількостей мономеру в витяжках. Розводять кожну порцію стандартного розчину до 100 мл модельним середовищем, старанно перемішують і далі обробляють розчини так само ж, як і пробу. Потім вимірюють оптичну густину забарвлених розчинів і для кожного імітуючого середовища будують графіки залежності

$$D = f(C),$$

де C – концентрація стиролу в мг/мл.

Хід визначення. В ділильній лійці ємністю 250 мл збовтують 100 мл витяжки з 25 мл хлороформу протягом 1 хв і дають суміші розшаруватися. Нижній (хлороформовий) шар зливають у ділильну лійку ємністю 50 мл і вносять в неї піпеткою 5 мл формалінсірчаного реактиву. Інтенсивно збовтують вміст лійки протягом 1 хв, дають відстоятися 5 хв для розділення шарів і відділяють забарвлений шар кислоти, зливаючи його у фільтр-лійку Шотта № 3, що вставлений за допомогою гумової пробки в колбу Бунзена, яка приєднана до водоструминного насоса. Фільтрування проводять під невеликим вакуумом, забарвлений розчин № 1 збирають у пробірку.

Одночасно виконують контрольний дослід зі всіма реактивами, але з використанням замість витяжки рівного об'єму чистого імітуючого середовища. Зразу ж після фільтрування визначають оптичну густину отриманого забарвленого розчину № 1 за відношенням до розчину контрольного дослідження, при цьому використовують кювети з відстанням між стінками 1 см. Робота виконується на фотоелектроколориметрі при $\lambda = 453$ мкм (синій світлофільтр). Концентрацію стиролу знаходять за відповідним калібрувальним графіком залежності $D = f(C)$.

Обробка результатів

Концентрацію стиролу у витяжці розраховують за формулою (мкг/л):

$$X = a \cdot V_1 / V_2,$$

де a – вміст стиролу в об'ємі витяжки, що аналізується (100 мл), мкг; V_1 – загальний об'єм витяжки, що аналізується мл; V_2 – об'єм витяжки, що взятий для аналізу (100 мл), мл; aV_1 / V_2 – вміст стиролу в 100 мл водної витяжки, мкг.

При високих концентраціях стиролу (оптична густина вище 0,54) можна брати для аналізу 25–30 мл витяжки і розбавляти її до 100 мл відповідним модельним середовищем.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи використовують такі шкідливі речовини, як формальдегід, концентрована сірчана кислота, хлороформ, що можуть негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому робота повинна виконуватися під витяжкою. Якщо реактиви приливають за допомогою піпетки, то використовують гумову грушу. Реактиви приливають обережно і додержуються правил змішування хімічних речовин. При потраплянні вказаних речовин на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Які хімічні та фізико-хімічні методи використовують для визначення в полімерах вмісту стиролу?
2. На чому оснований метод визначення стиролу за допомогою суміші формальдегіду й сірчаної кислоти?
3. Яку небезпеку для організму людини може становити стирол?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення стиролу в полімерній витяжці, побудувати калібрувальний графік та визначити концентрацію стиролу в досліджуваному розчині витяжки з полімеру.

Лабораторна робота 5.2.2

Визначення пластифікаторів у водних витяжках з полістирольних пластиків або в модельних середовищах

Реактиви: хлороформ, х.ч., хлороформ не повинен фарбувати сірчану кислоту при струшуванні в ділильній лійці; етиловий спирт-ректифікат, перегнаний; *стандартні* розчини відповідних пластифікаторів в хлороформі 100 і 10 мг/л; сірчана кислота, концентрована (густина 1840 кг/м³); пара-діметил-амінобензальдегід або мета-нітробензальдегід, 1%-й розчин у концентрованій сірчаній кислоті; модельні середовища: кухонна сіль, 5%-й розчин; оцтова кислота, 2%-й розчин; молочна кислота, 0,3- та 3,0%-й розчин.

Обладнання: ділильні лійки ємністю 250 мл – 10 шт; пробірки – 10 шт.; фотоелектроколориметр ФЕК-Н-57.

Методика роботи

Побудова калібрувального графіка.

Готують кілька *стандартних шкал* з вмістом пластифікатора 0; 0,005; 0,010; 0,030; 0,050; 0,070; 0,100; 0,200 мг. Для цього в ділильні лійки, що містять по 100 мл модельного розчину, послідовно вносять відповідні об'єми стандартного розчину пластифікатора в хлороформі і струшують вміст лійок протягом 1 хв. Потім в кожну лійку додають по 10 мл хлороформу і знову струшують протягом 1 хв. Після розшарування суміші зливають нижній шар з хлороформом в пробірку і випаровують хлороформ на водяній бані, температуру якої підтримують на рівні 75–80 °С за допомогою контактного термометра. В охолоджені пробірки вносять по 2,5 мл концентрованої сірчаної кислоти і по 0,5 мл 1%-ого розчину пара-диметиламінобензальдегіду. Нагрівають вміст пробірок на киплячій водяній бані протягом 15 хв. При цьому розчини забарвлюються в оранжево-червоний, рожево-червоний або червоно-коричневий колір (залежно від виду пластифікатора).

Вимірюють оптичну густина забарвлених розчинів по відношенню до контролю на фотоелектроколометрі з синім світлофільтром №3 при $\lambda = 453$ нм у кюветах з товщиною шару 3 мм. За отриманими значеннями оптичної густини будують градуйований графік $D = f(C)$, де C – концентрація пластифікатора, мг/л.

Хід визначення. 100 мл витяжки струшують протягом 1 хв в ділильній лійці з 10 мл хлороформу. Після розшарування суміші зливають нижній шар з хлороформом у пробірку. Далі повторюють ті ж операції, що і при обробці стандартних проб. Одночасно з робочим проводять контрольний дослід (контроль на реактиви).

Вимірюють оптичну густина проб на тлі контролю, як описано вище, і знаходять концентрацію пластифікатора у витяжці за градувальним графіком.

Лабораторна робота 5.2.3

Визначення пластифікаторів у спиртових витяжках з полістирольних пластиків

Реактиви: етиловий спирт, 40- та 96%-й розчин; стандартні розчини відповідних пластифікаторів в етиловому спирті, 100 і 10 мг/л; сірчана кислота, концентрована (густина 1840 кг/м³); пара-диметиламінобензальдегід або метанітробензальдегід, 1%-й розчин у концентрованій сірчаній кислоті.

Обладнання: ділильні лійки ємністю 250 мл – 10 шт; пробірки – 10 шт.; фотоелектроколометр ФЕК-Н-57.

Побудова калібрувального графіка

У ряд колориметричних пробірок вносять стандартний розчин відповідного пластифікатора в етиловому спирті так, щоб кількість пластифікатора в наступних пробах становила: 0; 0,005; 0,010; 0,030; 0,050; 0,070; 0,100; 0,200 мг. Доводять об'єм у всіх пробірках до 10 мл 40 або 96%-м етиловим спиртом, перемішують вміст і випарюють насухо на киплячій водяній бані. В охолоджені пробірки вносять по 2,5 мл концентрованої сірчаної кислоти і по 0,5 мл 1%-го розчину пара-диметиламінобензальдегіду. Нагрівають вміст пробірок на киплячій водяній бані протягом 15 хв. При цьому розчини забарвлюються в оранжево-червоний, рожево-червоний або червоно-коричневий колір (залежно від виду пластифікатора).

Вимірюють оптичну густину розчинів на тлі контролю і будують графік залежності $D = f(C)$, де C – концентрація пластифікатора, мг/л.

Хід визначення

Якщо в спиртових витяжках передбачаються високі концентрації пластифікаторів (від 1 мг/л і вище), то для аналізу в пробірки відбирають від 0,5 до 10 мл витяжки, доводять обсяг до 10 мл відповідним модельним середовищем, перемішують і випаровують вміст насухо на киплячій водяній бані.

Потім виконують всі операції, як описано в попередній методиці при побудові градуовальних графіків.

Якщо кількість мігруючих пластифікаторів невелика (до 1 мг/л), то для аналізу відбирають від 20 до 100 мл витяжки та випаровують її в термостійкому скляному стакані об'ємом 100 мл, встановленому на корковій пробці, яка поміщена у фарфоровий стакан з киплячою водою. В цьому випадку, беручи до уваги досить велику поверхню випаровування рідини в склянці і можливість часткового випаровування пластифікаторів, витяжку упарюють на водяній бані до невеликого обсягу (1–2 мл), а потім залишок залишають при кімнатній температурі до повного випаровування витяжки.

Сухий залишок ретельно розчиняють в сірчаної кислоти, додають розчин пара-диметиламінобензальдегіду, перемішують і кількісно переносять в пробірки. Далі розчини обробляють за методикою, описаною вище.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даних лабораторних робіт (5.2.2, 5.2.3) використовують такі шкідливі речовини, як хлороформ, концентрована сірчана кислота, що можуть негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому робота повинна виконуватися під витяжкою. Якщо реактиви приливають за допомогою піпетки, то використовують гумову грушу. Реактиви приливають обережно і додержуються правил змішування хімічних речовин. При потраплянні вказаних речовин на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Які хімічні та фізико-хімічні методи використовують для визначення в полімерах вмісту пластифікаторів?
2. На чому оснований метод визначення пластифікаторів за допомогою хлороформу, концентрованої сірчаної кислоти та пара-диметиламінобензальдегіду?
3. Яку небезпеку на організм людини можуть становити пластифікатори?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення пластифікаторів у полімерних витяжках, побудувати калібрувальний графік та визначити концентрацію пластифікатора в досліджуваному розчині витяжки з полімеру.

Лабораторна робота 5.2.4

Визначення стиролу за його нітруванням

Реактиви: нітраційна суміш – реактив № 1 (розчиняють 10 г азотнокислого амонію в 10 мл сірчаної кислоти густиною 1840 кг/м^3); аміак, 25%-й розчин; нейтралізована нітраційна суміш (1 об'єм нітраційної суміші – реактиву № 1 змішують з 3 об'ємами дистильованої води, нейтралізують одержаний розчин 25%-м аміаком до слабколужної реакції за лакмусом); чотирихлористий вуглець; стандартний розчин стиролу в чотирихлористому вуглецеві 1 мл розчину вміщує 50 мг свіжоперегнаного стиролу.

Обладнання: ділильні лійки ємністю 250 мл; порцелянові чашки, колориметричні пробірки; піпетки на 0,1; 1,0; 5, 10 мл; бюретка; фотоелектроколориметр ФЕК-Н-57.

Методика роботи

Метод оснований на взаємодії стиролу з нітраційною сумішшю і створенні в лужному середовищі забарвленого в жовтий колір продукту реакції. Вміст стиролу визначають за інтенсивністю жовтого забарвлення за допомогою стандартної шкали [8].

До 200 мл дослідної витяжки в ділильній лійці додають 10 мл перегнаного чотирихлористого вуглецю і здійснюють витягання стиролу шляхом неодноразового перевертання лійки (50–60 разів), повторюють цю операцію триразово, використовуючи кожного разу по 10 мл розчинника. (Роботу про-

водять у витяжній шафі). З'єднані витяжки чотирьохлористого вуглецю поміщають в порцелянову чашку і випаровують при кімнатній температурі до 2–3-х крапель.

До залишку в чашці додають 1 мл нітраційної суміші і обережно оборотними рухами перемішують протягом 5–7 хв.

Потім вміст чашки кількісно переносять в колориметричну пробірку з притертою пробкою за допомогою 3 мл дистильованої води.

Кислий розчин у пробірці нейтралізують 25%-м аміаком до слабколужної реакції за лакмусом, додаючи аміак по краплях із бюретки.

Нейтралізацію здійснюють при охолодженні розчину. У присутності стиrolу виявляється яскраве жовте забарвлення.

Для кількісного визначення стиrolу в порцелянові чашки вносять відповідну кількість стандартного розчину стиrolу (табл. 5.5) і по 1 мл нітраційної суміші і здійснюють досліди, що описані вище. Аналогічно здійснюють визначення з дослідним розчином.

Таблиця 5.5 – Стандартна шкала для визначення стиrolу

Реактив	Номер стандарту						
	1	2	3	4	5	6	7
Стандартний розчин стиrolу (1 мл = 50 мг стиrolу), мл	0	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Вміст стиrolу, мкг	0	15	20	25	30	35	40

Рівняння розчинів здійснюють нейтралізованою нітраційною сумішшю. Паралельно проводять контрольний дослід з реактивами за тих же умов.

Одержані забарвлені розчини порівнюють зі стандартною шкалою і визначають вміст стиrolу в досліджуваному розчині.

Вміст стиrolу можна визначити за допомогою фотоелектроколориметра, знаходячи оптичну густина розчинів з синім світлофільтром.

5.3. Полівінілхлорид

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Вироби на основі полівінілхлориду широко використовуються в харчовій промисловості, побуті та медицині. Це різні пакувальні, укупорювальні засоби, тара, шланги і труби, деталі обладнання, покриття внутрішніх поверхонь.

Шкідлива дія ПВХ може бути обумовлена присутністю в його складі залишкового мономеру вінілхлориду, характером добавок, що вводяться в полімер при синтезі і переробці, а також можливим утворенням продуктів термоокислювальної деструкції і старіння (хлористий водень, ненасичені вуглеводні, формальдегід, оксид і діоксид вуглецю, речовини, що вміщують хлор, та ін.). Менш безпечним з гігієнічної точки зору є полівінілхлорид, отриманий суспензійним методом полімеризації.

Відповідно до гігієнічних нормативів вміст залишкового мономеру вінілхлориду в полімері має бути не більше 10 мг/кг, а у виробач – до 1мг/кг, ДКМ вінілхлориду в харчовому середовищі становить 0,001 мг/кг [17–19].

Для контакту з харчовими продуктами допущені також кополімери вінілхлориду з вініліденхлоридом, відомі під назвою *саран* або *повіден*.

Плівки з полівінілхлориду марок П-70, П-72, П-73, П-73-ЕМ, П-74, П-74-ЕМ (*вініплени*) і повідену застосовуються для упаковки м'ясних, рибних, молочних продуктів, що заливаються як в холодному, так і в гарячому вигляді. Вони містять до 3 % пластифікатору діоктилфталату (ДОФ) або дізононілфталату, до 2 % стабілізатора і акцептора хлору епоксидованого соєвого масла і до 0,5 % інших стабілізаторів.

Плівки з *пластикату* на основі ПВХ містять до 40 % ДОФ і до 2 % епоксидованого соєвого масла та ін. стабілізаторів. Вони можуть бути використані для контакту з твердими нежирними продуктами і в умовах короткочасного контакту з рідкими продуктами низької жирності, а також для зберігання на холоді водних розчинів лікарських речовин.

Ущільнювальні пасти на основі ПВХ (пластизолі) застосовують для торцевої герметизації склотари, нанесення тонких плівок на консервні кришки, виготовлення прокладок для кронепробок при укупорці пляшок. Ці матеріали готують на основі сумішей суспензійного і емульсійного ПВХ з додаванням до 40 % ДОФ і наповнювачів.

Нетоксичними стабілізаторами для ПВХ є кальцієві, цинкові, стронцієві мила, ефіри β-амінокротонової кислоти, цитрати, себацінати.

Оловоорганічні з'єднання, барієво-кадмієві та свинцеві солі жирних кислот є токсичними сполуками.

Найбільша кількість стабілізаторів виділяється в середовища, що контактують, з низьким значенням рН і високим вмістом жиру.

Пластифікатори також добре екстрагуються жировмісними продуктами.

При тривалій роботі з ПВХ можуть з'являтися нервові, шкірні та шлунково-кишкові захворювання.

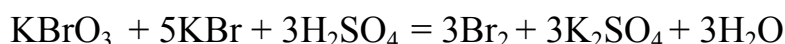
Непластифікований і нестабілізований ПВХ є практично нешкідливим матеріалом. Однак пил його може викликати подразнення дихальних шляхів.

Вінілхлорид є токсичною сполукою. Він викликає напади головного болю, неврастенічний стан, легку анемію, втрату чутливості в кінцівках, канцерогенний.

Фотометричний метод визначення вінілхлориду оснований на його окисленні до формальдегіду і проведенні подальшої реакції з хромотроповою кислотою.

Уявлення про міграцію з виробу з полімерного матеріалу у модельне середовище ненасичених сполук та інших речовин, що приєднують бром, можна одержати за допомогою визначення бромованих речовин.

Необхідний для реакції бром одержують під час взаємодії калій бромату (KBrO_3) із калій бромідом (KBr) в кислому середовищі:



Звичайно або додають бромід у аналізований розчин перед титруванням, або його вводять в титрований розчин бромату.

Газохроматографічне визначення проводять з детектуванням за іонізацією полум'я.

Хлороводень визначають:

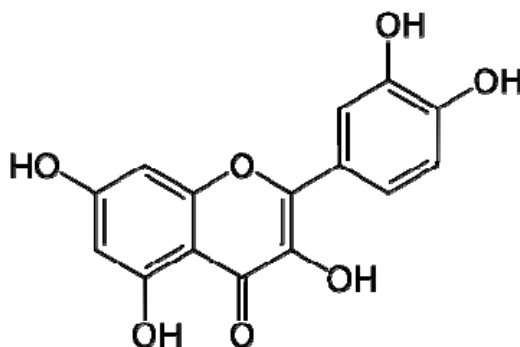
1) *фотометричним* методом, оснований на кольоровій реакції іонів хлору з роданідом ртуті і тривалентним залізом з утворенням синього забарвлення;

2) *нефелометричним* методом, оснований на реакції хлороводню з нітратом срібла і нефелометричному визначенні іонів хлору у вигляді хлориду срібла.

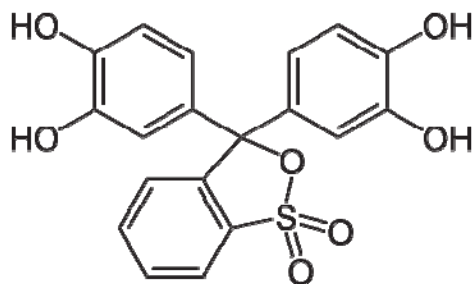
Оловоорганічні з'єднання (стабілізатори, наприклад, дібутилділаурат олова $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCOO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$) визначають:

1) *спектрофотометричним* методом, оснований на здатності іона Sn^{4+} утворювати флуоресціюючий комплекс з кверцетином ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$) в підкисленому 96% -му етиловому спирті і подальшому спектрофотометруванню у видимій області спектра.

Кверцетин:

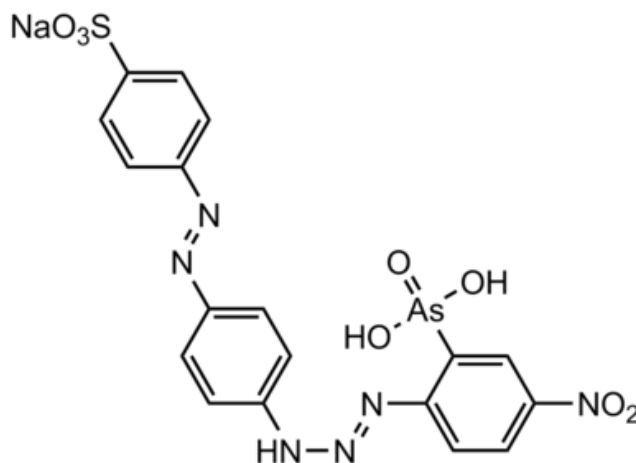


2) колориметричними методами, основанийми на утворенні комплексних сполук олова з *o*-гідроксихіноліном або пірокатехіновим фіолетовим (пірокатехінсульфоталеїном C₁₉H₁₄O₇S) формули:



Свинець визначають фотометричним методом, основанийим на кольоровій реакції неорганічних сполук свинцю з *сульфарсазеном* (C₁₈H₁₄AsN₆NaO₈S) з утворенням жовто-оранжевого забарвлення.

Сульфарсазен:



ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 5.3.1

Визначення бромованих речовин у водних витяжках з полівінілхлоридних пластиків

Реактиви: бромідброматна суміш (для одержання 0,1 моль/дм³ розчину броду розчиняють точно 2,7837 г чистого, висушеного при 180 °С протягом 1–2 год бромату калію, біля 10 г калій-броміду і доводять до 1 л; калій бромат повинен бути точно зважений, калій бромід може бути зважений на технічних терезах, але наважка його не повинна бути менше 9,92 г, надлишок калій броміду не заважає; перед визначенням готують 0,005 моль/дм³ розчин бромід-

броматної суміші: 50 мл 0,1 моль/дм³ розчину бромід-броматної суміші розводять бідистильованою водою до 1 л); натрій тіосульфат (Na₂S₂O₃), 0,1 моль/дм³ розчин (перед застосуванням із 0,1 моль/дм³ розчину натрій тіосульфату відповідним розведенням готують 0,005 моль/дм³ розчин); калій йодід (KI), кристалічний; сульфатна кислота, розведена із концентрованої у співвідношенні з дистильованою водою 1 : 3 за об'ємом відповідно; крохмаль, 0,5%-й розчин, свіжоприготовлений.

Обладнання: конічні колби ємністю 250 см³ з притертими пробками; титрувальна бюретка.

Методика роботи

50 мл витяжки з досліджуваного виробу поміщують в конічну колбу ємністю 250–300 мл з притертою пробкою і додають 25 мл бромідброматної суміші.

Потім додають 10 мл розбавленої 1 : 3 сірчаної кислоти, закривають колбу пробкою, обережно перемішують вміст колби і ставлять в темне місце на 30 хв. Додають 1 г калій-йодиду, швидко закривають колбу пробкою, обережно перемішують і через 5 хв титрують виділений йод 0,005 моль/дм³ (0,005 н) розчином натрій тіосульфату до слабко-жовтого кольору рідини. Потім додають 1–2 мл 0,5%-го розчину крохмалю і продовжують титрування до знебарвлення розчину. Паралельно проводять два робочих досліди.

В третій такій же колбі проводять контрольне визначення, тільки замість досліджуваної витяжки беруть 50 мл дистильованої води або модельного розчину і додають всі реактиви в тих же кількостях, як і при дослідженні витяжок, титрують виділений йод 0,005 моль/дм³ розчином натрій тіосульфату.

Результати визначень виражають в кількості броду, що прореагував, (мг/л):

$$X = (a - b) K \cdot 1000 \cdot 0,3996 / V,$$

де a – об'єм розчину натрій тіосульфату, витраченого при проведенні контрольного досліду, мл; b – об'єм розчину натрій тіосульфату, витраченого в досліді з витяжкою з досліджуваного матеріалу, мл; K – поправковий коефіцієнт для переведення концентрації розчину натрій тіосульфату в точно 0,005 моль/дм³; 0,3996 – кількість мг броду, еквівалентна 1 мл 0,005 моль/дм³ розчину натрій тіосульфату; V – об'єм витяжки, використаний для визначення, мл.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливою речовиною є концентрована сірчана кислота. При роботі з нею необхідно бути обережними і суворо додержуватись правил змішування реактивів. При потрапленні її на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Чим обумовлений вміст у полімері бромованих речовин?
2. На чому оснований метод визначення бромованих речовин у полімері?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення бромованих речовин, написати необхідні реакції, навести розрахунок кількості бромованих речовин у водній витяжці з полімеру.

5.4. Полієфіри

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

5.4.1. Поліетилентерефталат (ПЕТФ)

Лавсанові плівки широко застосовуються для упаковки харчових продуктів, медикаментів, як оболонки ковбас та ін. Для отримання легкозварювальної і еластичної упаковки поліетилентерефталат дублюють поліетиленом, поліпропіленом, полівінілхлоридом. Тканина з волокна лавсан використовується для виготовлення фільтрів у молочній, цукровій, борошномельно-круп'яній промисловості. ПЕТФ використовується для виготовлення пляшок під різні напої, покриттів резервуарів для вина і виготовлення деталей харчового обладнання. Деякі протези внутрішніх органів у медицині, хірургічні нитки, кровоносні судини, зв'язки і сухожилля виготовляються на основі ПЕТФ.

ПЕТФ одержують найчастіше переестерифікацією диметилового ефіру терефталевої кислоти етиленгліколем у присутності каталізаторів (ацетати марганцю, кобальту, кальцію, триоксид сурми) з подальшою поліконденсацією отриманого діглікольтерефталату.

ПЕТФ не має запаху, не піддається дії бактерій. Помітне окислення матеріалу відбувається при температурі 250 °С. Тому при синтезі полімеру при (270–290) °С можливо проходження процесів деструкції, а при переробці при (260–280) °С має місце і термоокислювальна деструкція. Основними продуктами деструкції є оксид і діоксид вуглецю, ацетальдегід, терефталева кислота [1, 20].

Вдихання парів і аерозолію *диметилтерефталату* викликає порушення функції печінки, анемію, розлад дихання і кровообігу. Попадання його на шкіру викликає дерматит.

Колориметричний метод визначення *диметилтерефталату* оснований на омиленні його розчином лугу і подальшому визначенні *метилового спирту*, що утворюється в результаті гідролізу, шляхом окислення його до формальдегіду і проведення реакції з хромотроповою кислотою.

Етиленгліколь $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ є токсичною сполукою. При попаданні в організм діє як судинна і протоплазмолітична отрута. Діє на центральну нервову систему і нирки.

Колориметричний метод визначення *етиленгліколю* оснований на відгонці його з витяжок з бензолом, окисленні періодатом калію (KIO_4) або натрію в сірчанокиислому розчині до формальдегіду і проведенні реакції з хромотроповою кислотою або фуксинсірчистою кислотою з утворенням червоно-фіолетового або рожевого забарвлення.

Визначення *терефталевої кислоти* основане на утворенні її стійкої суспензії в кислому розчині (HCl) і *нефелометричному* визначенні шляхом порівняння *інтенсивності помутніння* розчину зі стандартною шкалою.

5.4.2. Полікарбонати (ПК)

Полікарбонати отримують найчастіше міжфазною поліконденсацією дифенілолпропану і фосгену в середовищі розчинника. Використовувати їх в умовах безпосереднього контакту з людиною можна тільки при високому ступені очищення. Первинним критерієм чистоти ПК може служити колір гранул або плівок. Якщо вироби з ПК набули коричневого забарвлення, то їх можна використовувати тільки для технічних цілей.

Плівки з ПК при дотриманні гігієнічних правил контролю дозволяється застосовувати як упаковку для лікарських препаратів, яка стерилізується, упаковку для харчових продуктів, а також для виготовлення іграшок і в будівництві.

ПК мають дуже високу стійкість до впливу УФ-світла, радіації і високу атмосферостійкість.

Дифенілолпропан при багаторазових впливах викликає ураження центральної нервової системи, печінки, зменшує вміст гемоглобіну в крові, має місцеву подразнюючу дію на шкіру.

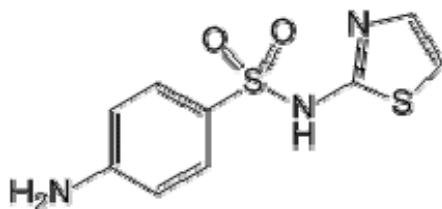
Визначають дифенілолпропан *фотоколориметричним* методом, основаним на отриманні нітрозоз'єднання при взаємодії його з азотистою кислотою і утворення в лужному середовищі продукту реакції жовтого кольору.

Фосген (хлорангідрид вугільної кислоти COCl_2) є високотоксичним з'єднанням. Він викликає набряк легенів з подальшим запальним процесом.

Визначають фосген такими методами:

1) *колориметрично* за реакцією з норсульфазолом і нітритом натрію в середовищі безводного ацетону, в результаті якої утворюється забарвлене в жовтий колір з'єднання.

Норсульфазон:



2) *нефелометричним* методом, оснований на гідролізі фосгену в лужному розчині і визначенні іона хлору з нітратом срібла.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 5.4.1

Визначення дифенілолпропану

Реактиви: *основний* стандартний розчин дифенілолпропану, 0,1 г/л (готують розчином 0,01 г дифенілолпропану в мірній колбі ємністю 100 мл в 0,1 н. розчині їдкого натру, у разі необхідності розчин підігривають на водяній бані, таким чином, 1 мл основного стандартного розчину вміщує 0,1 мг дифенілолпропану); *робочий* стандартний розчин дифенілолпропану, 0,01 г/л (готують в день проведення аналізу відповідним розбавленням основного стандартного розчину 0,1 н. розчином їдкого натра: 10 мл основного розчину поміщають в мірну колбу ємністю 100 мл і доводять до мітки 0,1 н. розчином їдкого натру, таким чином, 1 мл робочого розчину вміщує 0,01 мг дифенілолпропану); їдкий натр, 20%-й і 0,1 н. розчин; сульфатна кислота, 20%-й розчин; нітрат натрію, 0,5%-й розчин, свіжоприготований; аміак, 15%-й розчин; діетиловий ефір, зневоднений сульфатом натрію, перегнаний на водяній бані (температура 40–50 °С).

Обладнання: фотоелектроколориметр; колориметричні пробірки; циліндри на 10 мл.

Методика роботи

Готують заздалегідь витяжки з полікарбонатних пластиків шляхом витримування зразків полімерів у воді або 1–3%-х розчинах оцтової, винної, молочної кислот, або 5%-му розчині кухонної солі протягом 24–48 год при кімнатній температурі зі співвідношенням $S:V = 1:1$.

Побудова калібрувального графіка. В ряд колориметричних пробірок вносять *робочий* стандартний розчин дифенілолпропану таким чином, щоб кількість його в наступних пробах становило 0; 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,01 мг. Доводять об'єм у всіх пробірках до 5 мл 0,1 н. розчином їдкого натру (табл. 5.6).

Таблиця 5.6 – Стандартна шкала для визначення дифенілолпропану

Реактив	Номер пробірки					
	1	2	3	4	5	6
Стандартний розчинДФП (1 мл = 0,01 мг), мл	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
NaOH, 0,1 н, мл	5,0	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0
ВмістДФП, мг	0	0,002	0,004	0,006	0,008	0,01

Приливають по 0,5 мл 20%-го розчину сірчаної кислоти, 0,5 мл розчину нітрату натрію і нагрівають пробірки протягом 5 хв на киплячій водяній бані.

В охолоджені пробірки вносять по 2,0 мл 15%-го розчину аміаку і через 30 хв визначають оптичну густину пофарбованих у жовтий колір розчинів на фотоелектроколориметрі при $\lambda = 415$ нм в кюветах з товщиною шару 20 мм. Будують графік залежності $D = f(C)$, де C – концентрація дифенілолпропану, мг/мл.

Хід визначення. 100 мл дослідної витяжки вносять в ділильну лійку і екстрагують 20 мл діетилового ефіру, перевертаючи лійку 40–50 разів і не допускаючи при цьому створення стійкої емульсії. Молочнокислу витяжку попередньо нейтралізують 20%-м розчином їдкого натру.

Після розшарування рідини водний шар зливають в іншу ділильну лійку, в якій повторюють екстракцію 10 мл ефіру.

Сполучені ефірні екстракти випаровують у фарфоровій чашці при кімнатній температурі у витяжній шафі. Залишок в чашці кількісно переносять за допомогою 5 мл 0,1 н. розчину їдкого натру в колориметричну пробірку з притертою пробкою, беручи кожен раз по 1 мл. Обсяг розчину в пробірці доводять 0,1 н. розчином їдкого натру до 5 мл. Потім додають 0,5 мл 20%-го розчину сірчаної кислоти і 0,5 мл розчину нітрату натрію. Вміст пробірки нагрівають протягом 5 хв на киплячій водяній бані.

Після охолодження розчину додають 2 мл 15%-го розчину аміаку і через 30 хв вимірюють оптичну густину розчину на фотоелектроколориметрі при $\lambda = 415$ нм в кюветах з товщиною шару 20 мм.

Концентрацію дифенілолпропану у витяжці знаходять за градувальним графіком.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи використовуються такі шкідливі речовини, як розчини їдкого натру, розчини сульфатної кислоти, розчин нітрату натрію, розчин аміаку, діетиловий ефір.

При роботі з ними необхідно бути обережними і суворо додержуватись правил змішування реактивів. При потраплянні їх на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Чим обумовлений вміст в полікарбонаті дифенілолпропану?
2. На чому оснований метод визначення дифенілолпропану?
3. Які ще шкідливі речовини можуть знаходитися в поліефірах?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення дифенілолпропану, написати необхідні реакції, навести розрахунок кількості дифенілолпропану у водній витяжці з полімеру.

5.5. Поліаміди

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Поліаміди широко застосовуються в харчовій промисловості і медицині для виготовлення деталей обладнання, у вигляді тканини для фільтрації молока, у вигляді плівок для упаковки харчових продуктів і медичних препаратів. Можлива присутність низькомолекулярних домішок у поліамідах може надати продуктам, з якими полімери контактують, гіркий присмак.

Плівки з поліамідів характеризуються хорошою газопроникністю, проте мають недостатню світлостійкість і легко піддаються дії УФ-променів і термоокислювальної деструкції з утворенням CO, CO₂, H₂O і різних вуглеводнів. При температурі вище 300 °C можуть виділятися вихідні мономери (ϵ -капролактам, 1,6-гексаметилендіамін та ін. залежно від марки поліаміду), аміак, а при більш високій температурі – ціановодород, анілін, метан та ін. з'єднання [6, 19].

Найбільш нешкідливими є поліаміди марок П-11 (полі- ω -ундеканамід) і П-12 (полі- ω -додеканамід).

ϵ -капролактам є токсичною сполукою. При дії в невеликих кількостях він викликає головний біль, поганий сон. При гострому отруєнні викликає задишку і судоми.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 5.5.1

Визначення ϵ -капролактаму у водних витяжках з поліаміду 6 або в модельних середовищах

Реактиви: гідроксиламін хлористоводневий, 3М розчин (в 100 мл води розчиняють 21 г хлористоводневого гідроксиламіну); хлорид заліза (III), 10%-й розчин (у 85 мл води і 15 мл 2 н. розчину хлористоводневої кислоти розчиняють 10 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); хлористоводнева кислота, 2 н. розчин; їдкий натр, 1 н. розчин; *контрольний розчин:* змішують 40 мл води, 16 мл розчину хлористоводневого гідроксиламіну і 4 мл 1 н. розчину їдкого натру; *стандартний розчин ϵ -капролактаму,* 1 г/л: в мірній колбі об'ємом 100 мл розчиняють 0,1 г ϵ -капролактаму у воді, доводять об'єм розчину до мітки, ретельно перемішують.

Обладнання: круглодонна колба об'ємом 50 мл з оборотним холодильником; піпетки на 0,5, 2, 5 мл; градуйована пробірка, колориметричні пробірки – 11 шт.

Методика роботи

Готують заздалегідь витяжки з поліаміду 6 шляхом витримування зразків полімерів у воді або 1–3%-х розчинах оцтової, винної, молочної кислот, або 5%-му розчині кухонної солі протягом 24–240 год при кімнатній температурі зі співвідношенням $S: V = 2: 1 - 4: 1$.

5 мл витяжки з поліаміду 6 наливають в круглодонну колбу, додають 2 мл розчину хлористоводневого гідроксиламіну і 0,5 мл розчину їдкого натру, приєднують до колби холодильник, нагрівають розчин і кип'ятять протягом 30 хв від початку закипання. Потім розчин охолоджують до кімнатної температури, зливають в градуйовану пробірку і відзначають об'єм. Колбу обполіскують 0,5 мл води і доводять об'єм розчину водою до 7,5 мл.

У колориметричну пробірку відбирають 3 мл розчину. Якщо проба містить значну кількість ϵ -капролактаму, для визначення відбирають менший об'єм і доводять його до 3 мл контрольним розчином.

Одночасно для приготування стандартної шкали проводять гідроліз ϵ -капролактаму для переведення його в гідроксамову кислоту. З цією метою в колбу зі зворотним холодильником вносять 10 мл стандартного розчину ϵ -капролактаму, додають 4 мл розчину хлористоводневого гідроксиламіну, 1 мл розчину їдкого натру і ведуть гідроліз в зазначених вище умовах. Отриману після гідролізу гідроксамову кислоту вносять у колориметричні пробірки в кількості 0,075;

0,15; 0,30; 0,45; 0,60; 0,90; 1,20; 1,50 і 2,25 мл, що відповідає вмісту ϵ -капролактаму 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 і 1,5 мг. Об'єм рідини в пробірках доводять до 3 мл контрольним розчином.

У пробірки шкали і проби додають по 0,1 мл розчину соляної кислоти і по 0,5 мл розчину хлориду заліза (III). Через 10 хв порівнюють забарвлення досліджуваного розчину зі шкалою. Забарвлення стандартів від зеленувато-жовтого до червонувато-коричневого зберігається протягом 30 хв.

Концентрацію ϵ -капролактаму у витяжці розраховують за формулою, мг/л:

$$X = a \cdot V_1 \cdot 10 / V_2,$$

де a – вміст ϵ -капролактаму в об'ємі витяжки, що аналізується (3,0 мл), мг; V_1 – загальний об'єм витяжки, що аналізується (22–25 мл), мл; V_2 – об'єм витяжки, що взятий для аналізу (3 мл), мл; aV_1/V_2 – вміст ϵ -капролактаму в 100 мл водної витяжки, мг.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи використовують такі шкідливі речовини, як хлористоводнева кислота, їдкий натр, хлористоводневий гідроксидамін, ϵ -капролактаму, що можуть негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому робота повинна виконуватися під витяжкою. Якщо реактиви приливають за допомогою піпетки, то використовують гумову грушу. Реактиви приливають обережно і дотримуються правил змішування хімічних речовин. При потраплянні вказаних речовин на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Які шкідливі речовини можуть виділятися при нагріванні поліамідів вище 300 °С?
2. Які хімічні та фізико-хімічні методи використовують для визначення в полімерах вмісту ϵ -капролактаму?
3. Як використовуються поліаміди в харчовій промисловості і медицині?
4. Яку небезпеку для організму людини може становити ϵ -капролактаму?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення ϵ -капролактаму в полімерній витяжці, визначити концентрацію ϵ -капролактаму в досліджуваному розчині витяжки з полімеру.

Лабораторна робота 5.5.2

Визначення 1,6-гексаметилендіаміну і етилендіаміну у водних витяжках з поліамідів

Реактиви: динітрохлорбензол, х.ч., 5%-й спиртовий розчин; карбонат натрію, 10%-й і 8%-й розчини; хлористоводнева кислота, 5%-й розчин; хлороформ, х.ч.; *стандартні розчини амінів*, 0,1 і 0,01 г/л: в мірну колбу об'ємом 50 мл поміщають 0,05 г аміну і доводять об'єм розчину водою до мітки; шляхом розбавлення водою готують розчини, які вміщують 0,1 і 0,01 г/л аміну.

Обладнання: колориметричні пробірки – 8 шт.; піпетки на 0,2, 0,5, 1,0 і 5 мл.; водяна баня.

Методика роботи

Готують заздалегідь витяжки з поліамідів шляхом витримування зразків полімерів у дистильованій воді протягом 24–240 год при кімнатній температурі зі співвідношенням $S : V = 2 : 1 - 4 : 1$.

Для визначення амінів відбирають по 1 мл витяжки з поліамідів у колориметричні пробірки.

Одночасно готують стандартну шкалу для визначення амінів: в колориметричні пробірки вносять стандартний розчин аміну таким чином, щоб вміст аміну становив 0,0025; 0,005; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060 і 0,080 мг. Обсяг рідини в пробірках доводять водою до 1 мл. Потім у пробірки шкали і проб додають по 0,1 мл розчину карбонату натрію і по 0,2 мл розчину динітрохлорбензолу. Пробірки поміщають на 5 хв в киплячу водяну баню і після охолодження додають по 0,5 мл розчину хлористоводневої кислоти, по 1 мл хлороформу і енергійно збовтують.

У присутності 1,6-гексаметилендіаміну в нижньому шарі з хлороформом відразу ж з'являється жовте забарвлення, інтенсивність якого порівнюють зі стандартною шкалою. У присутності етилендіаміну забарвлення з'являється у водному шарі.

При зберіганні в пробірках з пришліфованими пробками шкала стійка протягом двох тижнів.

Концентрацію амінів у витяжці розраховують за формулою (мг/л):

$$X = a \cdot V_1 \cdot 10 / V_2,$$

де a – вміст аміну в об'ємі відгону, що аналізується (1,0 мл), мг; V_1 – загальний об'єм витяжки, що аналізується (22–25 мл), мл; V_2 – об'єм витяжки, що взятий для аналізу (1 мл), мл; aV_1/V_2 – вміст аміну в 100 мл водної витяжки, мг.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи використовують такі шкідливі речовини, як хлористоводнева кислота, динітрохлорбензол, хлороформ, аміни, що можуть негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому робота повинна виконуватися під витяжкою. Якщо реактиви приливають за допомогою піпетки, то використовують гумову грушу. Реактиви приливають обережно і додержуються правил змішування хімічних речовин. При потраплянні вказаних речовин на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Які шкідливі речовини можуть виділятися при нагріванні поліамідів вище 300 °С?
2. Які хімічні та фізико-хімічні методи використовують для визначення в полімерах вмісту амінів?
3. Як використовуються поліаміди в харчовій промисловості і медицині?
4. Яку небезпеку для організму людини можуть становити такі аміни, як 1,6-гексаметилендіамін і етилендіамін?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення амінів в полімерній витяжці, визначити концентрацію амінів в досліджуваному розчині витяжки з поліамідів.

Лабораторна робота 5.5.3

Якісне визначення ϵ -капролактаму у водних витяжках з поліамідів

Реактиви: розчин йодвісмутиту калію (5,825 г оксиду вісмуту (Bi_2O_3) розчиняють в 10 мл концентрованої хлористоводневої кислоти густиною 1190 кг/м³ і випаровують в порцеляновій чашці на водяній бані досуха, одержаний хлористий вісмут розчиняють в 50 мл дистильованої води; 50 г йодистого калію розчиняють в невеликій кількості дистильованої води, підкислюють 0,5 мл концентрованої і доводять об'єм до 100 мл дистильованою водою; розчин має зберігатися в склянці з темного скла); азотна кислота, 5%-й розчин.

Обладнання: порцелянова чашка, предметне скло, водяна баня.

Методика роботи

Заздалегідь готують витяжку з поліаміду шляхом витримування зразків полімерів у дистильованій воді протягом 24–240 год при кімнатній температурі зі співвідношенням $S:V = 2:1 - 4:1$.

25–50 мл витяжки випаровують в порцеляновій чашці на водяній бані до невеликого об'єму (приблизно 1 мл). У сконцентрованому розчині здійснюють реакцію на ϵ -капролактаму. На предметне скло наносять 1–2 краплі розчину і обережно випаровують на теплої водяній бані. До одержаного сухого залишку на предметному склі додають невелику краплю 5%-го розчину азотної кислоти і краплю реактиву йодвісмутиту калію, не змішуючи їх, надаючи можливість їм **натикти**, або поєднують краплі оплавленою скляною ниткою. У присутності ϵ -капролактаму відбувається поява одиноких і подвоєних кристалів у вигляді шестикутних призм, а також таких призм, що групуються в пучки і ланцюги червоного і темно-червоного кольору.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи використовують такі шкідливі речовини, як концентрована хлористоводнева кислота, оксид вісмуту, йодистий калій, що можуть негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому робота повинна виконуватися під витяжкою. Якщо реактиви приливають за допомогою піпетки, то використовують гумову грушу. Реактиви приливають обережно і додержуються правил змішування хімічних речовин. При потраплянні вказаних речовин на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Які шкідливі речовини можуть виділятися при нагріванні поліамідів вище 300 °С?
2. Які хімічні та фізико-хімічні методи використовують для визначення в полімерах вмісту ϵ -капролактаму?
3. Яку небезпеку для організму людини можуть становити такі аміни, як 1,6-гексаметилендіамін і етилендіамін, а також ϵ -капролактаму?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення ϵ -капролактаму, амінів у полімерній витяжці, визначити концентрацію амінів у досліджуваному розчині витяжки з поліамідів.

5.6. Поліуретани

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Поліуретани (ПУ) отримують при взаємодії ді- або поліізоціанатів зі сполуками, що містять дві або кілька гідроксильних груп (прості або складні поліефіри). ПУ характеризуються невисокою стійкістю до термо-окислювальної деструкції. Розклад уретанових груп відбувається при температурі 200 °С і вище. Однак в умовах 100% -ї вологості значне руйнування полімерів, особливо пінополіуретанів на основі поліестерів (складних поліефірів), відбувається вже при 70 °С. У продуктах деструкції ПУ і пінополіуретанів можуть знаходитися вихідні сполуки, аміак, ціановодень, насичені і ненасичені вуглеводні, аміни, ацетонітрил, оксид і діоксид вуглецю та ін.

З діізоціанатів найчастіше застосовуються толуїлендіізоціанат (ТДІ), діфенілметандіізоціанат (МДІ), гексаметилендіізоціанат (ГМДІ), поліізоціанат (ПІЦ) та ін.

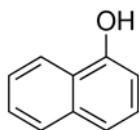
Толуїлендіізоціанат є високотоксичним продуктом, має сильну подразнюючу дію.

Фотометричний метод його визначення оснований:

1) на проведенні реакції гідролізу ТДІ, діазотуванні аміну, що утворюється (розчини нітриту натрію NaNO_2 + броміду натрію + HCl) і проведенні реакції з хромотроповою кислотою або з *N*-(1-нафтил) етілендіаміна гідрохлоридом ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$);

2) взаємодії ТДІ в лужному середовищі з α -нафтолом ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$) з утворенням продукту помаранчого-червоного кольору.

α -нафтол:



4,4-діфенілметандіізоціанат (МДІ) є практично нетоксичним з'єднанням. Фотометричний метод його визначення оснований:

1) на проведенні кольорової реакції з норсульфазолом і нітритом натрію з утворенням жовтого забарвлення;

2) проведенні гідролізу МДІ оцтовою кислотою і наступною реакцією з *n*-диметиламінобензальдегідом з утворенням сполуки жовтого кольору.

Гексаметилендіізоціанат є високотоксичною речовиною, володіє дратівливою дією і кумулятивними властивостями. Змінює формулу крові.

Фотометричний метод його визначення оснований на проведенні кольорової реакції з норсульфазолом і нітритом натрію з утворенням продукту жовтого кольору.

Третинні аміни і аміноспирти (триетиламін, диметилетаноламін, диетилетаноламін, триетаноламін), які використовуються як каталізатори при отриманні пінополіуретанів, визначають *фотометричним* методом, оснований на реакції окислення амінів і аміноспиртів до хлорпохідних з'єднань (за допомогою гіпохлориту натрію) і подальшим визначенням йоду (хлору).

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 5.6.1

Визначення толуїлендіізоціанату у витяжках з поліуретанів

Реактиви: їдкий натр, 0,1 н. і 1,0 н. розчини; нітрит натрію, 20%-й розчин, свіжоприготований; α -нафтол, 0,1%-й розчин в 1н. розчині NaOH, свіжоприготований; хлористоводнева кислота, 0,2 н. розчин; ацетон; стандартний розчин толуїлендіізоціанату (ТДІ): в мірну колбу ємністю 25 мл вносять 15 мл ацетону і зважують, потім прибавляють 2 каплі толуїлендіізоціанату і вторинно зважують; вміст колби доводять ацетоном до мітки, перемішують і розраховують вміст толуїлендіізоціанату в 1 мл; шляхом відповідного розведення вихідного стандарту 0,1 н. розчином NaOH готують розчини, які вміщують толуїлендіізоціанат у кількості 0,05 і 0,01 мг/мл; ці розчини дійсні протягом семи днів.

Обладнання: колориметричні пробірки – 12 шт.; піпетки на 1,0, 2,5 мл; бюретка на 25 мл; мірні колби ємністю 25 і 50 мл з пришліфованими пробками; ванна з льодом.

Методика роботи

Готують заздалегідь витяжки з поліуретанів шляхом витримання зразків полімерів у 0,1 н розчині їдкого натру протягом 24 год при кімнатній температурі зі співвідношенням $S:V = 2:1 - 4:1$.

У колориметричні пробірки наливають 5 мл досліджуваної витяжки з поліуретану і стандартні розчини толуїлендіізоціанату в кількості згідно з табл. 5.7. У пробірки зі стандартним розчином толуїлендіізоціанату додають 0,1-й розчин NaOH в кількості згідно з табл. 5.7 до загального об'єму суміші в пробірці 5 мл. Далі в усі пробірки додають із бюретки по 2,8 мл 0,2 н. розчину

хлористоводневої кислоти і поміщають пробірки на 5 хв у ванну з льодом. Потім додають по 0,2 мл розчину нітриту натрію і після перемішування по 0,2 мл 0,1%-го розчину α -нафтолу. Після перемішування наглядають за появою в пробірках помаранчево-червоного кольору і порівнюють колір досліджуваного розчину зі стандартною шкалою.

Таблиця 5.7 – Стандартна шкала для визначення толуїлендіізоціанату

Реактив	Номер стандарту									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Стандартний розчин, що вміщує ТДІ 0,01 мг/мл, мл	0	0,1	0,2							
Стандартний розчин, що вміщує ТДІ 0,05 мг/мл, мл	–	–	–	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0
0,1 н. розчин NaOH, мл	5	4,9	4,8	4,9	4,8	4,7	0,6	4,4	4,2	4,0
0,2 н. розчин HCl, мл	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
20%-й розчин нітриту натрію, мл	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
0,1%-й розчин α -нафтолу, в 1 н. розчині NaOH, мл	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Вміст ТДІ, мг	0	0,001	0,002	0,005	0,01	0,015	0,02	0,03	0,04	0,05

Концентрацію толуїлендіізоціанату у витяжці розраховують за формулою, мг/л:

$$X = a \cdot V_1 \cdot 10 / V_2,$$

де a – вміст толуїлендіізоціанату в об'ємі витяжки, що аналізується (1,0 мл), мг; V_1 – загальний об'єм витяжки, що аналізується (22–25 мл), мл; V_2 – об'єм витяжки, що взятий для аналізу (1 мл), мл; aV_1/V_2 – вміст толуїлендіізоціанату в 100 мл водної витяжки, мг.

Лабораторна робота 5.6.2

Визначення 4,4'-дифенілметандіізоціанату у витяжках з поліуретанів

Реактиви: нітрит натрію, 0,5%-й розчин; ацетон перегнаний; натрієва сіль норсульфазолу, 0,5%-й водний розчин; *стандартний* розчин 4,4'-дифенілметандіізоціанату (ДМД): в мірну колбу ємністю 25 мл вносять точну навіску

(25 мг) ДМД і розчиняють її в ацетоні, вміст колби доводять ацетоном до мітки. Отримують розчин, що вміщує 1 мг ДМД в 1 мл. Подальшим розбавленням готують розчин, що вміщує 0,01 мг ДМД в 1 мл.

Обладнання: колориметричні пробірки – 12 шт.; піпетки на 1,0, 2,0 і 5 мл; бюретка на 25 мл; мірні колби ємністю 25 і 50 мл з пришліфованими пробками, водяна баня.

Методика роботи

Готують заздалегідь витяжки з поліуретанів шляхом витримування зразків полімерів у ацетоні протягом 24 год у колбах з пришліфованими пробками при кімнатній температурі зі співвідношенням $S:V = 2:1 - 4:1$.

У колориметричні пробірки наливають 4 мл досліджуваної витяжки з поліуретану і стандартні розчини ДМД в кількості згідно з табл. 5.8. Потім у всі пробірки додають по 0,1 мл 0,5%-го розчину норсульфазолу, перемішують, додають по 0,1 мл 0,5%-го розчину нітриту натрію і знову перемішують. Після цього пробірки поміщають на 5 хв у водяну баню при 50 °С. Після охолодження інтенсивність жовтого забарвлення досліджуваних розчинів порівнюють зі стандартною шкалою (табл. 5.8).

Таблиця 5.8 – Стандартна шкала для визначення 4,4'-дифенілметандіізоціанату

Реактив	Номер стандарту								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Стандартний розчин ДМД, мл	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0
Ацетон, мл	4	3,9	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0	2,5	2,0
Розчин нор-сульфазолу, мл	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Розчин NaNO ₂ , мл	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Вміст ДМД, мкг	0	1	2	4	6	8	10	15	20

Концентрацію 4,4'-дифенілметандіізоціанату у витяжці розраховують за формулою (мкг/л):

$$X = a \cdot V_1 \cdot 10/V_2,$$

де a – вміст ДМД в об'ємі витяжки, що аналізується (4,0 мл), мг; V_1 – загальний об'єм витяжки, що аналізується (22–25 мл), мл; V_2 – об'єм витяжки, що взятий для аналізу (4 мл), мл; aV_1/V_2 – вміст толуїлендіізоціанату в 100 мл водної витяжки, мг.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даних лабораторних робіт використовують такі шкідливі речовини, як хлористоводнева кислота, ацетон, гідроксид натрію, нітрит натрію, розчини діізоціанатів, що можуть негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому робота повинна виконуватися під витяжкою. Якщо реактиви приливають за допомогою піпетки, то використовують гумову грушу. Реактиви приливають обережно і додержуються правил змішування хімічних речовин. При потраплянні вказаних речовин на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Які шкідливі речовини можуть виділятися при контакті з поліуретанами та при їх нагріванні?
2. Які хімічні та фізико-хімічні методи використовують для визначення в полімерах вмісту діізоціанатів?
3. Як використовуються поліуретани в медицині та побуті?
4. Яку небезпеку для організму людини можуть становити різні діізоціанати?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методiku визначення діізоціанатів у полімерній витяжці, визначити концентрацію діізоціанату в досліджуваному розчині витяжки з поліуретану.

5.7. Кремнійорганічні полімери і фторопласти

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Поліорганосилоксани (ПОС) отримують головним чином з органохлорсиланів і органоетоксиланів гідролізом мономерів з наступною термічною або каталітичною конденсацією проміжних продуктів.

Кремнійорганічні полімери випускаються промисловістю у вигляді рідин, каучуків, смол і лаків. Найбільш широко використовуються полі етил-, поліметил-, поліметилфеніл- і поліорганогідридсилоксанові рідини. Кремнійорганічні лаки є розчинами кремнійорганічних смол в органічних розчинниках.

Кремнійорганічні лаки застосовуються для покриття деталей харчового обладнання, покриття металевих форм для випічки хліба, вафель, м'ясних продуктів. Емульсії силіконового лаку використовуються для гідрофобізації транспортерних стрічок в хлібопекарській промисловості, скляної та паперової тари. Кремнійорганічні рідини застосовуються в харчовій промисловості як антиспінювачі у виробництві цукру, при виготовленні жирів, згущення молока, а також в медичній промисловості при виготовленні ліків, вирощуванні пеніцилінових грибів та ін. ПОС широко застосовуються і для виготовлення різних ендопротезів в медицині.

Кремнійорганічні полімери є біологічно інертними, нетоксичними матеріалами. Неприятливий вплив на організм можуть надавати залишки мономерів, каталізаторів (HCl , H_2SO_4), розчинників, летючі домішки, продукти деструкції. У процесі переробки ПОС можливе забруднення повітряного середовища високодисперсним аерозолем діоксиду кремнію, що утворюється в результаті розкладу низькомолекулярних сполук, що містяться в полімері.

Вихідні кремнійорганічні мономери є високотоксичними речовинами, здатними викликати важкі отруєння. Алкіл- і арилхлорсилани мають різко виражену подразнюючу дію, що пояснюється утворенням при гідролізі хлористого водню.

Фотометричний метод визначення кремнійорганічних з'єднань заснований на екстракції їх з водної витяжки петролейним ефіром, мінералізації, окисленні персульфатом калію в присутності концентрованої сірчаної кислоти, проведенні реакції з молібдатом амонію і сіллю Мора і аналізі забарвлених в синій колір продуктів (утворюється кремніймолібденова гетерополікислота $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$) [2].

Сіль Мора: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{FeSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – сульфат заліза (II) –амонію.

Стандартний розчин кремнію в дистильованій воді для побудови градуального графіка готують з силікату натрію.

Отримують фторопласти суспензійною або емульсійною полімеризацією тетрафторетилену або трифторхлоретилену в присутності пероксиду бурштинової кислоти. Вони мають високу теплостійкість (до $250\text{ }^\circ\text{C}$) і високу хімічну стійкість.

При експлуатації до $(150\text{--}200)\text{ }^\circ\text{C}$ фторопласти мають хороші гігієнічні показники. Тому якщо вони не містять токсичних добавок і при їх синтезі не використовувалися нетоксичні розчинники, то вони можуть бути використані в контакті з харчовими продуктами, питною водою і медичними препаратами.

Фторопласти широко застосовуються в медицині для виготовлення тари для консервації тканин і органів, протезів клапанів серця та інших внутрішніх органів, волокон для отримання штучних кровоносних судин, упаковки і заку-

порювання ліків тощо, а також у побуті як антипригарні покриття металевого кухонного посуду, деталей харчового обладнання тощо.

При температурі вище 200 °С фторопласти починають виділяти газоподібні продукти розкладання, крім того, можуть утворюватися додатково продукти термоокислювальної деструкції: оксид і діоксид вуглецю, фтороводень, фторфосген, тетрафторетилен, гексафторпропілен, хлороводень та ін. Їх концентрацію необхідно строго контролювати.

Вихідні мономери є токсичними сполуками. Їх вдихання призводить до дистрофічних змін печінки, нирок, легенів.

При змішуванні мономерів з повітрям відбувається їх окислення з утворенням нестійких продуктів, які розкладаються з утворенням фторфосгенів, а фторфосгени, взаємодіючи з вологою повітря, гідролізуються і утворюють діоксид вуглецю і фтористий водень.

Фторфосгени можуть також гідролізуватися, потрапляючи на слизові оболонки, виділяючи при цьому фтористий водень, який буде викликати сильний опік легенів.

Вдихання парів *перфторізобутилену*, який виділяється при температурі вище 390 °С, викликає явище, яке зветься «фторопластовою лихоманкою» і яке супроводжується ознобом, кашлем, задишкою, пітливістю, температурою. Гостре отруєння може призвести до смертельного результату.

Фотометричний метод визначення *фторорганічних сполук* оснований на утворенні кремнемолібденового комплексу синього кольору при проведенні термічного розкладання летких фторорганічних сполук, уловлювання їх силікагелем з утворенням тетрафториду кремнію і дією сірчанокислим розчином молібдату амонію.

Фотометричний метод визначення *фтористого водню* оснований на ослабленні забарвлення розчину комплексу цирконію з ксіленоловим помаранчевим при взаємодії з фторид-іоном. Для побудови градуовального графіка використовують стандартні розчини фториду натрію.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 5.7.1

Фотометричний метод аналізу полісилоксанів

Реактиви: окислювальна суміш (суміш концентрованих сірчаної та азотної кислот в співвідношенні 9 : 1); їдкий натр; сірчана кислота густиною 1840 кг/м³; молибдат амонію, 5%-й розчин в 5%-ї оцтовій кислоті; сульфит-

сульфатний розчин, насичений по відношенню до Na_2SO_3 і Na_2SO_4 ; гліцерин-оксалат-карбонатна суміш (в мірній колбі ємністю 1 л розчиняють у воді 20 г оксалату амонію, 20 г карбонату натрію, 150 мл гліцерину і обсяг розчину доводять водою до мітки); стандартний розчин кремнієвої кислоти (0,25 г кремнієвої кислоти (х.ч.) розчиняють в 15 мл розчину KOH ; розчинення проводять в срібному тиглі на киплячій водяній бані протягом 2 год; отриманий розчин переносять в мірну парафіновану колбу ємністю 1 л і розбавляють дистильованою водою до мітки; перед вживанням готують розчин, що містить SiO_2 0,08 мг/мл.

Обладнання: мірні колби ємністю 250 мл; мірні циліндри місткістю 100 мл; фотоелектроколориметр ФЕК-Н-57, срібні тиглі.

Методика роботи

Фотометричний метод оснований на розкладанні полісилоксанів при нагріванні з сильним окислювальним реагентом. Наступне визначення кремнієвої кислоти проводиться фотометрично за синім забарвленням відновленого кремнемолібденового комплексу.

Наважку полісилоксану 0,02 г поміщають в мірну колбу ємністю 250 мл і обробляють окисною сумішшю. Колбу ставлять на киплячу водяну баню, при цьому речовина, що аналізується, розкладається. Одержаний розчин витримують 10–15 хв при кімнатній температурі, а потім обережно нагрівають протягом 30–40 хв на азбестовій сітці полум'ям газового пальника до повного видалення оксидів азоту і появи парів сірчаної кислоти.

Після охолодження одержаний розчин розбавляють 50 мл дистильованої води, охолоджують і обробляють 10 г NaOH , розчиненого в 20 мл дистильованої води. При цьому осад кремнієвої кислоти, що утворився в процесі кип'ятіння з сумішшю кислот, переходить в розчин. Одержаний розчин нейтралізують сірчаною кислотою, обробляють 12,5 мл розчину молібдату амонію, витримують 5 хв на холоді, а потім 5 хв на киплячій водяній бані. Одержаний розчин кремнемолібденової гетерополікислоти відновлюють 12,5 мл сульфит-сульфатного розчину, нагрівають протягом 5 хв на киплячій водяній бані, охолоджують холодною проточною водою і обробляють 50 мл гліцерин-оксалат-карбонатною сумішшю. Обсяг розчину доводять до мітки, ретельно перемішують і через 1 годину фотометрують (з червоним світлофільтром). Як зрівняльну рідину застосовують холосту пробу, приготовлену аналогічно досліджуваного зразка. Для побудови калібрувальної кривої використовують хімічно чисту кремінну кислоту, вміст SiO_2 в якій перевіряють тим чи іншим способом.

Вміст кремінної кислоти X (%) обчислюють за такою формулою:

$$X = ac \cdot 1000 \cdot 100 / vg,$$

де a – загальна кількість досліджуваного розчину, мл; v – кількість розчину, узятє для аналізу, мл; c – кількість кремінної кислоти, знайдена за калібрувальним графіком, мг; g – наважка аналізованої речовини, г.

5.8. Полімери й кополімери на основі вінілацетату

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Полівінілацетатні (ПВА) дисперсії застосовуються як клеї для виготовлення одягу і взуття, а також тари для харчових продуктів.

Кополімерна дисперсія вінілацетату з дибутилмалеїнатом (*новален*) використовується для покриттів твердих сирів, як клей паперової та картонної тари для сухих і сипких харчових продуктів. Для покриттів твердих сирів застосовується також нефарбована кополімерна дисперсія вінілацетату з етиленом.

Гігієнічні властивості кополімерів етилену з вінілацетатом погіршуються в міру збільшення вмісту вінілацетату: посилюються сторонні запахи і присмак водних витяжок, підвищується окислюваність і зміст бромованих речовин, знижується рН витяжки в порівнянні з контрольною водою. Кополімери етилену з вінілацетатом з вмістом вінілацетату до 14 % володіють задовільними органолептичними властивостями.

Потенційна небезпека полімерів на основі вінілацетату пов'язана головним чином з виділенням у навколишнє середовище мономеру *вінілацетату*. Однак при попаданні через травний тракт у кисле середовище шлунка мономер піддається швидкому гідролізу до ацетальдегіду та оцтової кислоти. У зв'язку з цим ні водні розчини полімерів, що містять вінілацетат, ні витяжки з плівок, що виділяють вінілацетат у рідкі середовища, не роблять помітної токсичної дії на живий організм [21, 22].

Полівініловий спирт (ПВС) в чистому вигляді нешкідливий, не має запаху і присмаку. Отримують його з полівінілацетату в середовищі метилового або етилового спирту. В харчовій промисловості з плівок на основі полівінілового спирту виготовляють водонепроникну упаковку для зберігання продуктів, ковбасну оболонку і покриття на харчові продукти.

Спеціальна «харчова» марка ПВС дозволена для застосування як желеутворювач у кондитерських виробках. Широко застосовуються різні марки ПВС в медицині – при виготовленні плазмозамінників, шовних матеріалів, протиопікових пов'язок та ін.

У процесі термоокислювальної деструкції ПВС при температурі вище 130 °С можливе виділення мурашиної кислоти, формальдегіду, оксиду вуглецю.

Полівінілацетаті – продукти конденсації ПВС з різними альдегідами – застосовуються як клеї для паперової тари під харчові продукти, для покриття тканин, ємностей для вин і питної води.

При температурі вище 160 °С в присутності кисню з полівінілацетатей можуть виділятися гідропероксид, альдегід, а полімер може зшиватися.

Вінілацетат має наркотичну та загальнотоксичну дією. Різко подразнює очі і верхні дихальні шляхи.

Для виділення вінілацетату з водних витяжок і харчових продуктів використовують екстрактивну дистиляцію його з етиловим спиртом.

Визначають вінілацетат *меркуриметричним* методом, оснований на реакції його меркурування з утворенням комплексної сполуки і подальшим колориметричним визначенням надлишку ацетату ртуті з дифенілкарбазидом $[(C_6H_5NHNH)_2CO]$. Одержаний продукт забарвлюється у фіолетовий колір.

Безпосередньо в полімері вінілацетат визначають методом, оснований на вимірюванні кількості пов'язаного бромиду шляхом безпосереднього титрування водної емульсії ПВА розчином бромиду в броміді калію [1].

Метиловий спирт, що використовується як середовище при синтезі ПВС, є сильною, переважно нервовою і судинною отрутою з різко вираженою кумулятивною дією. Особливу отруйність він має через те, що в організмі з нього утворюються токсичні сполуки – формальдегід і мурашина кислота. Мурашина кислота робить сильну подразнюючу дію на слизові оболонки очей і верхніх дихальних шляхів. Крім того, вона порушує формулу крові і роботу шлунково-кишкового тракту, а на шкірі викликає опіки.

Метод визначення *метилового спирту* оснований на його відгоні з водного розчину ПВС, окисленні за допомогою $KMnO_4$ в присутності сірчаної кислоти до формальдегіду і подальшим визначенням формальдегіду за реакцією з хромотроповою кислотою.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 5.8.1

Визначення вінілацетату в полівінілацетаті

Реактиви: бром, х.ч.; бромід калію, х.ч.; розчин бромиду: в мірну колбу ємністю 1000 мл поміщають 60 г KBr , розчиняють у воді, додають 3,8 мл бромиду, перемішують і обсяг розчину доводять дистильованою водою до мітки; йодид

калію, 15%-й розчин, тіосульфат натрію, 0,1 н. розчин; крохмаль, 1%-й розчин, латекс ПВА.

Обладнання: мірні циліндри ємністю 50 мл; піпетки на 10 мл; мірні колби ємністю 1000 мл; конічні колби ємністю 250 мл; бюретки на 25 мл.

Методика роботи

У конічну колбу вносять 50 мл дистильованої води і відважують з точністю до 0,01 г 10 г латексу. Суміш струшують і титрують розчином бромю до першої зміни забарвлення.

Одночасно встановлюють титр розчину бромю. До 20 мл розчину бромю додають 10 мл розчину KI і титрують йод розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, застосовуючи як індикатор крохмаль.

Вміст вінілацетату X , %, обчислюють за формулою:

$$X = a N \cdot 0,043 \cdot 100 / g,$$

де a – кількість розчину бромю, витрачена на титрування проби, мл; N – нормальність розчину бромю, що дорівнює обсягу 0,1 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витраченого на титрування 20 мл розчину бромю (мл), помножена на 0,005; g – наважка зразка, г.

Лабораторна робота 5.8.2

Визначення вінілацетату у водних і водно-спиртових витяжках з полівінілацетату

Реактиви: основний стандартний розчин вінілацетату в етиловому спирті: в мірну колбу ємністю 25 мл наливають 10–20 мл етилового спирту, закривають пробкою і зважують на аналітичних терезах; потім вводять у колбу **0,05–0,1** мл вінілацетату і вторинно зважують, розраховують наважку вінілацетату; об'єм колби доводять етиловим спиртом до мітки і перемішують; розраховують концентрацію основного стандартного розчину вінілацетату в мг/мл; *робочі стандартні* розчини вінілацетату, 0,1 і 0,01 мг/мл, свіжоприготовані: готують розбавленням основного стандартного розчину етиловим спиртом; етиловий спирт-ректифікат, перегнаний; ацетат ртуті, 0,1%-й розчин в етиловому спирті: 0,15 г жовтого оксиду ртуті розчиняють в порцеляновій чашці в 10 мл крижаної оцтової кислоти при слабкому нагріванні на водяній бані, розчин кількісно переносять в мірну колбу ємністю 100 мл і доливають спиртом до мітки; ацетат ртуті, 0,01%-й розчин в етиловому спирті, свіжоприготований, готують розведенням 0,1%-го розчину етиловим спиртом; дифенілкарбазид, 0,1%-й розчин в етиловому спирті, свіжоприготований.

Обладнання: перегінна установка на шліфах, фотоелектроколориметр ФЕК-Н-57.

Методика роботи

Готують заздалегідь 150 мл витяжки з полівінілацетату шляхом витримування зразків полімерів у воді або у водно-спиртовій суміші протягом 24 год у колбах з пришліфованими пробками при кімнатній температурі зі співвідношенням $S: V = 2: 1 - 4: 1$.

Побудова градуувального графіка. У круглодонну колбу об'ємом 500 мл, що містить 100 мл води, вносять відповідні обсяги стандартних розчинів вінілацетату в спирті таким чином, щоб вміст мономеру в наступних пробах становив 0; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 і т. ін. до 2,0 мг/л. Потім доливають 25 мл етилового спирту і, заклавши колбу пробкою, ретельно перемішують вміст. З'єднують колбу з прямим холодильником за допомогою знімної насадки Вюрца і відганяють 10 мл дистилляту, нагріваючи колбу на закритій електроплитці [1].

З дистиллятів кожної стандартної та контрольної проб відбирають в дві колориметричні пробірки по 3 мл дистилляту і додають по 0,5 мл 0,01%-го розчину ацетату ртуті, перемішують і витримують 1 год для меркурування. При цьому в кожну наступну пробу розчин ацетату ртуті вносять через 3 хв.

Через годину в першу пробірку вносять 0,1 мл розчину дифенілкарбазиду, перемішують і через 5 хв вимірюють оптичну густину пофарбованого у фіолетовий колір розчину по відношенню до чистого етилового спирту на фотоелектроколориметрі в кварцових кюветах з товщиною шару 5 мм і зеленим світлофільтром при $\lambda = 536$ нм. У другу, третю і наступні пробірки розчин дифенілкарбазиду вносять рівно через 3 хв після попередньої, а також через 5 хв фотометрують забарвлені розчини.

Будують градуувальний графік залежності $D = f(C)$, відкладаючи по осі абсцис значення оптичної густини, а по осі ординат – значення концентрації вінілацетату в пробі в мг/л.

Хід визначення. 100 мл витяжки вносять у круглодонну колбу, доливають 25 мл етилового спирту, перемішують і відганяють 10 мл дистилляту, нагріваючи колбу на закритій електроплитці. Одночасно проводять контрольний дослід. Надалі аналіз проводять так само, як при побудові градуувального графіка. За градуувальним графіком визначають концентрацію вінілацетату в пробі в мг/л.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даних лабораторних робіт використовують такі шкідливі речовини, як бром, бромід калію, дифенілкарбазид, вінілацетат, що можуть негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при

вдиханні. Тому робота повинна виконуватися під витяжкою. Якщо реактиви приливають за допомогою піпетки, то використовують гумову грушу. Реактиви приливають обережно і додержуються правил змішування хімічних речовин. При потраплянні вказаних речовин на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Які шкідливі речовини можуть виділятися при контакті з полімерами та кополімерами на основі вінілацетату?

2. Які хімічні та фізико-хімічні методи використовують для визначення в полімерах вмісту вінілацетату?

3. Як використовуються полівінілацетати, полівініловий спирт та полівінілацетаті в медицині та побуті?

4. Яку небезпеку для організму людини можуть становити вінілацетат та метиловий спирт?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення вінілацетату в полімері або у витяжці з полімеру, побудувати градувальний графік та визначити концентрацію вінілацетату в полімері або в досліджуваному розчині витяжки з полівінілацетату.

5.9. Поліакрилати

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Основну небезпеку при використанні виробів з полімерів на основі похідних акрилової та метакрилової кислот являють залишкові мономери.

Метилметакрилат (ММА) має наркотичну та загальнотоксичну дію. Припускають, що в живому організмі він піддається ферментативному гідролізу з утворенням метилового спирту [23, 24].

Фотометричні методи визначення ММА основані:

1) на омиленні ММА до метакрилової кислоти та метанолу, окисленні останнього до формальдегіду і проведенні кольорової реакції формальдегіду з хромотроповою кислотою;

2) проведенні реакції ММА (як і інших складних ефірів органічних кислот) з гідроксиламіном з утворенням гідроксамової кислоти і наступною її взає-

модією з хлорним залізом з утворенням продукту реакції, пофарбованого в червоний колір;

3) використанні методу, заснованому на здатності ММА поглинати світло в дальній УФ-області спектра при $\lambda = 207$ нм.

Бутилметакрилат визначають при омиленні його сірчаною кислотою до бутилового спирту і проведенні реакції з *n*-диметиламінобензальдегідом $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHO}]$ з утворенням продукту конденсації оранжево-коричневого кольору.

Метакрилову кислоту визначають методом, оснований на окисленні її йодною кислотою до формальдегіду і проведенні реакції з хромотроповою кислотою.

Безпосередньо в акрилових полімерах мономери визначають шляхом розчинення полімеру в хлороформі або чотирьохлористому вуглецю, проведенням бромовання за допомогою бромід-броматного розчину і титруванням йоду (виділився при додаванні розчину йодистого калію) розчином тіосульфату натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 5.9.1

Спектрофотометричний метод визначення метилметакрилату

Реактиви: основний стандартний розчин метилметакрилату в дистильованій воді: в мірну колбу ємністю 25 мл наливають 10–20 мл дистильованої води, закривають пробкою і зважують на аналітичних терезах; потім вводять у колбу **0,05–0,1** мл метилметакрилату і вторинно зважують, розраховують наважку метилметакрилату; об'єм колби доводять дистильованою водою до мітки і перемішують; розраховують концентрацію основного стандартного розчину метилметакрилату в мг/мл; *робочий стандартний розчин* метилметакрилату, 0,1 г/л, свіжоприготований: готують відповідним розбавленням основного стандартного розчину дистильованою водою.

Обладнання: перегінна установка на шліфах; пісчана баня; циліндр на 25 мл; фотоелектроколориметр ФЕК-Н-57 або спектрофотометр СФ-16.

Методика роботи

Готують заздалегідь 150 мл витяжки з поліметилметакрилату шляхом витримання зразків полімеру у воді протягом 24 год у колбах з пришліфованими пробками при кімнатній температурі зі співвідношенням $S : V = 2 : 1 - 4 : 1$.

Побудова градувального графіка. У круглодонну колбу Вюрца об'ємом 250 мл, що містить 100 мл дистильованої води, вносять відповідні обсяги *робочого стандартного* розчину метилметакрилату у воді таким чином, щоб вміст мономеру в наступних пробах становив 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; і 0,5 мг/л. Потім з'єднують колбу з прямим холодильником за допомогою знімної насадки Вюрца і відганяють 24 мл дистилляту, нагріваючи колбу на пісчаній бані [1].

Дистиллят кожної стандартної та контрольної проб наливають в мірний циліндр об'ємом 25 мл, що містить 1 мл дистильованої води. Контролем є дистильована вода, що не містить метилметакрилат.

Потім вимірюють оптичну густину дистиллятів на фотоелектроколориметрі в кварцових кюветах з товщиною шару 5 мм (або в циліндричних кюветах з товщиною шару 50 мм) при $\lambda = 207$ нм відповідно контролю.

Будують градувальний графік залежності $D = f(C)$, відкладаючи по осі абсцис значення оптичної густини, а по осі ординат – значення концентрації метилметакрилату в пробі в мг/л.

Хід визначення.

100 мл витяжки вносять у круглодонну колбу Вюрца, потім з'єднують колбу з прямим холодильником за допомогою знімної насадки Вюрца і відганяють 24 мл дистилляту, нагріваючи колбу на пісчаній бані.

Надалі аналіз проводять так само, як при побудові градувального графіку. За градувальним графіком визначають концентрацію метилметакрилату в пробі в мг/л.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи використовують таку шкідливу речовину, як метилметакрилат, що може негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому робота повинна виконуватися під витяжкою. Якщо реактиви приливають за допомогою піпетки, то використовують гумову грушу. Реактиви приливають обережно і додержуються правил змішування хімічних речовин. При потраплянні метилметакрилату на шкіру необхідно промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Які шкідливі речовини можуть виділятися при контакті з полімерами на основі акрилових мономерів?
2. Які хімічні та фізико-хімічні методи використовують для визначення в полімерах вмісту акрилових мономерів?
3. Як використовуються акрилові полімери в медицині та побуті?
4. Яку небезпеку для організму людини можуть становити акрилові мономери?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення метилметакрилату у витяжці з полімеру, побудувати градувальний графік та визначити концентрацію метилметакрилату в досліджуваному розчині витяжки з поліметилметакрилату.

Лабораторна робота 5.9.2

Колориметричний метод визначення метилметакрилату в модельних середовищах

Реактиви: гідроксид калію, 2,5%-й і 40%-й розчини; *основний стандартний розчин* метилметакрилату в суміші дистильованої води і 2,5%-го розчину гідроксиду калію у співвідношенні 5 : 1: в мірну колбу ємністю 25 мл наливають 10–20 мл суміші дистильованої води і гідроксиду калію, закривають пробкою і зважують на аналітичних терезах; потім вводять у колбу 0,05–0,1 мл метилметакрилату і вторинно зважують, розраховують наважку метилметакрилату; об'єм колби доводять дистильованою водою до мітки і перемішують; розраховують концентрацію основного стандартного розчину метилметакрилату в мг/мл; *робочий стандартний розчин* метилметакрилату, 0,1 і 0,01 г/л, свіжоприготований: готують відповідним розбавленням основного стандартного розчину 2,5%-м розчином гідроксиду калію; сірчана кислота, концентрована (густина 1840 кг/м³) і 15 М розчин; перманганат калію, 2%-й розчин; сульфат натрію, 30%-й розчин; хромотропова кислота: 0,1 г динатрієвої солі хромотропової кислоти розчиняють в 2 мл води і доводять до 50 мл 15 М розчином сірчаної кислоти, використовується свіжоприготований розчин.

Обладнання: перегінна установка на шліфах; пісчана, водяна бані; циліндр на 25 мл; колориметричні пробірки, піпетки на 0,2; 0,5; 2,0 мл, фотоелектроколориметр ФЕК-Н-57 або спектрофотометр СФ-16.

Методика роботи

Готують заздалегідь 150 мл витяжки з поліметилметакрилату шляхом витримання зразків полімеру у воді (5%-му розчині кухонної солі, 2%-му розчині оцтової кислоти) протягом 24 год у колбах з пришліфованими пробками при кімнатній температурі зі співвідношенням $S : V = 2 : 1 - 4 : 1$.

У круглодонну колбу Вюрца об'ємом 250 мл вносять 50 мл витяжки, з'єднують колбу з прямим холодильником за допомогою знімної насадки Вюрца і відганяють 8 мл дистилату, нагріваючи колбу на пісчаній бані.

Дистилат наливають в мірний циліндр об'ємом 25 мл, що містить 1 мл 2,5%-го розчину гідроксиду калію.

Для визначення метилметакрилату в колориметричні пробірки відбирають по 1,8 мл дистилляту, додають 0,2 мл 40%-го розчину гідроксиду калію, перемішують і витримують 15 хв при кімнатній температурі для гідролізу метилметакрилату. Потім у пробірки вносять по 0,5 мл сірчаної кислоти (розчин 1 : 1), по одній краплі розчину перманганату калію і через 7 хв по одній краплі розчину сульфату натрію до знебарвлення перманганату калію. Далі у всі пробірки додають по 2 мл розчину хромотропової кислоти і поміщають їх у киплячу водяну баню на 20 хв, після чого виймають і охолоджують.

Кількісне визначення метилметакрилату у витяжках проводять шляхом візуального порівняння зі стандартною шкалою. Як контроль використовують дистиллят, що був відігнаний із модельного середовища, яке не знаходилося в контакті з полімерним матеріалом.

Для приготування стандартної шкали в круглодонні колби вносять такі кількості робочого стандартного розчину метилметакрилату, щоб вміст метилметакрилату в послідовних пробах був 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 мг. Додають в кожен колбу 50 мл дистильованої води і відганяють 8 мл дистилляту. Надалі аналіз проводять так само, як при обробці проби, що аналізувалась. Як контроль використовують дистиллят, що відігнаний з дистильованої води.

Кількісне визначення концентрації метилметакрилату (в мг/л) у водних витяжках (або в модельних середовищах) здійснюється за формулою:

$$X = a \cdot V_1 K / V_2,$$

де a – вміст ММА в об'ємі витяжки, що аналізується (8,0 мл), мг; V_1 – загальний об'єм витяжки, що аналізується (50 мл), мл; V_2 – об'єм витяжки, що взятий для аналізу (8 мл), мл; aV_1/V_2 – вміст ММА в 50 мл водної витяжки, мг; K – коефіцієнт перерозрахунку на 1 л ($\cdot K = 1000 / 50$).

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи використовують такі шкідливі речовини, як метилметакрилат, сірчана кислота, хромотропова кислота, гідроксид калію, що може негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому робота повинна виконуватися під витяжною тягою. Якщо реактиви приливають за допомогою піпетки, то використовують гумову грушу. Реактиви приливають обережно і дотримуються правил змішування хімічних речовин. При потрапленні шкідливих речовин на шкіру необхідно промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Які шкідливі речовини можуть виділятися при контакті з полімерами на основі акрилових мономерів?
2. Які хімічні та фізико-хімічні методи використовують для визначення в полімерах вмісту акрилових мономерів?
3. Як використовуються акрилові полімери в медицині та побуті?
4. Яку небезпеку для організму людини можуть становити акрилові мономери?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення метилметакрилату у витяжці з полімеру та визначити концентрацію метилметакрилату в досліджуваному розчині витяжки з поліметилметакрилату.

5.10. Епоксидні полімери

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Епоксидні полімери отримують на основі епоксидних олігомерів і твердників. Епоксидні олігомери найчастіше отримують конденсацією в лужному середовищі епіхлоргідрину і дифенілолпропану. Як твердники використовують аміни, ангідриди різних кислот. Для підвищення еластичності і термостійкості до складу композицій вводять різні пластифікатори і наповнювачі, як дисперсні, так і волокнисті. Лакофарбові матеріали на основі епоксидних олігомерів містять також розчинники і фарбники.

Епоксидними лакофарбовими матеріалами покривають ємності під яблучні соки, наливки, вина, захищають консервну тару. З епоксидних компаундів виготовляють монолітні безшовні підлоги в технологічних цехах харчових заводів. Труби зі склопластиків на основі епоксидних олігомерів застосовують для подачі питної води.

Гігієнічні властивості виробів з епоксидних олігомерів багато в чому залежать від інтенсивності міграції твердників, епіхлоргідрину, дифенілолпропану, а також пластифікаторів і барвників. Токсичність епоксидних олігомерів зменшується в міру зростання молекулярної маси [1, 4, 8].

Епіхлоргідрин є токсичною сполукою. Пари його викликають подразнення слизових оболонок дихальних шляхів, проникають і через шкіру. Епіхлоргідрин

чинить негативний вплив на судинну систему, що виражається в підвищенні кров'яного тиску.

Колориметричний метод визначення *епіхлоргідрину* оснований на відгонці його з витяжок з водяною парою, окисленні йодною кислотою (періодат калію + сірчана кислота) до формальдегіду і визначенні останнього за реакцією з хромотроповою кислотою.

Дифенілолпропан при багаторазових впливах викликає ураження центральної нервової системи, печінки, призводить до стійкого зниження процентного вмісту гемоглобіну і числа еритроцитів в крові, має місцеву подразнюючу дію на шкіру.

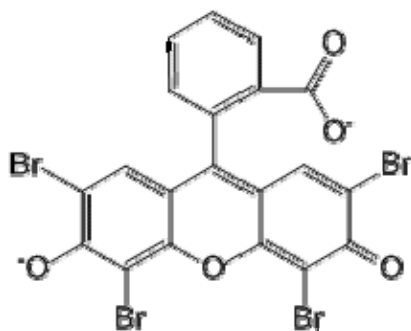
Фотометричний метод визначення *дифенілолпропану* оснований на отриманні нітрозоз'єднання при взаємодії його з азотистою кислотою. У присутності надлишку аміаку утворюється продукт реакції жовтого кольору.

Поліетиленполіамін $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - [-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-]_n\text{NH}_2$ (твердник при кімнатній температурі) викликає пригнічення центральної нервової системи, порушення дихання, запалення слизових оболонок очей, подразнення шкіри.

Пил, що виникає при механічній обробці епоксидних полімерів і КПМ на їх основі, здатний викликати подразнення слизових оболонок очей, шкіри, обличчя та рук.

Поліетиленполіамін визначають фотометрично за реакцією його з комплексом *міді з еозином*. При цьому утворюється продукт малинового кольору.

Еозин – 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеїн $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_5$:



Фталевий ангідрид (ФА) визначають *люмінесцентним* методом, що полягає в тому, що при сплаві ФА з *резорцином* утворюється флуоресцеїн, який визначають в лужному середовищі за інтенсивністю флуоресценції в ультрафіолетовому світлі.

Малеїновий ангідрид визначають *фотометрично* за реакцією його з гідроксиламіном з утворенням гідроксамової кислоти і далі взаємодією з сіллю тривалентного заліза (FeCl_3). При цьому утворюється з'єднання малинового кольору.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 5.10.1

Колориметричний метод визначення епіхлоргідрину у водних витяжках з епоксидних полімерів або в модельних середовищах

Реактиви: сірчана кислота, концентрована (густина 1840 кг/м^3) і 10%-й розчин; періодат калію, 1,5%-й розчин в концентрованій сірчаній кислоті, розчин здійснюють при нагріванні; сульфід натрію, 10%-й свіжоприготований розчин; хромотропова кислота або її динатрієва сіль: 0,15 г реактиву розчиняють у 5 мл 10%-й сірчаній кислоті, потім додають 125 мл концентрованої сірчаної кислоти і, якщо потрібно, фільтрують через скляний фільтр, використовують свіжоприготований розчин; *основний стандартний розчин* епіхлоргідрину у воді: в мірну колбу ємністю 25 мл наливають 10–20 мл дистильованої води, закривають пробкою і зважують на аналітичних терезах; потім вводять у колбу **0,05–0,1** мл епіхлоргідрину і вторинно зважують, розраховують наважку епіхлоргідрину; об'єм колби доводять дистильованою водою до мітки і перемішують; розраховують концентрацію основного стандартного розчину епіхлоргідрину в мг/мл; *робочий стандартний розчин* епіхлоргідрину у воді, 0,02 г/л, готують відповідним розбавленням водою основного стандартного розчину.

Обладнання: перегінна установка з водяною парою на шліфах; пісчана баня; баня з льодом; водяна баня; циліндр на 100 мл; мірна колба ємністю 50 мл, колориметричні пробірки; піпетки на 0,5, 2, 5 мл.

Методика роботи

Готують заздалегідь 150 мл витяжки з епоксидного полімеру шляхом витримування зразків полімеру у воді (5%-му розчині кухонної солі, 2%-му розчині винної кислоти) протягом 24 год у колбах з пришліфованими пробками при кімнатній температурі зі співвідношенням $S : V = 2 : 1 - 4 : 1$.

У круглодонну колбу Вюрца установки для перегонки з водяною парою об'ємом 250 мл вносять 100 мл витяжки, з'єднують колбу з прямим холодильником за допомогою знімної насадки Вюрца і відганяють 50 мл дистилляту в мірну колбу ємністю 50 мл, яка повинна бути поміщена в баню з льодом [1].

Для визначення епіхлоргідрину в колориметричну пробірку відбирають 2 мл дистилляту, додають 0,5 мл сірчаної кислоти, розбавленої водою 1:1 і 0,3 мл розчину періодату калію, перемішують і витримують 30 хв при кімнатній температурі.

Для відновлення періодату калію в пробірку вносять по краплях розчин сульфїту натрію до знебарвлення йоду, що виділився. Далі додають 2,5 мл роз-

чину хромотропової кислоти і обережно перемішують. Пробірку поміщають в киплячу водяну баню на 30 хв, після чого виймають і охолоджують. Додають 3 мл дистильованої води і перемішують. При розбавленні розчину водою коричневий колір зникає і залишається фіолетове забарвлення, що характеризує продукт реакції формальдегіду з хромотроповою кислотою. Через 5 хв інтенсивність забарвлення досліджуваного розчину порівнюють зі стандартною шкалою. Паралельно здійснюють контрольний дослід з реактивами при тих же самих умовах.

Для приготування *стандартної шкали* в пробірки вносять такі кількості *робочого стандартного* розчину епіхлогідрину, щоб вміст епіхлогідрину в послідовних пробах був 0; 0,001; 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,012; 0,016 мг. Додають в кожен пробірку дистильованої води таким чином, щоб загальний об'єм рідини в кожній пробірці складав 2 мл. Надалі аналіз проводять так само, як при обробці проби, що аналізувалась.

Кількісне визначення концентрації епіхлогідрину (в мг/л) у водних витяжках (або в модельних середовищах) здійснюється за формулою:

$$X = a \cdot V_1 K / V_2,$$

де a – вміст епіхлогідрину в об'ємі витяжки, що аналізується (2,0 мл), мг; V_1 – загальний об'єм витяжки, що аналізується (100 мл), мл; V_2 – об'єм витяжки, що взятий для аналізу (2 мл), мл; aV_1/V_2 – вміст епіхлогідрину в 100 мл водної витяжки, мг; K – коефіцієнт перерозрахунку на 1 л ($K = 1000 / 100$).

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи використовують такі шкідливі речовини, як епіхлогідрин, сірчана кислота, хромотропова кислота, періодат калію, сульфат калію, що можуть негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому робота повинна виконуватися під витяжкою. Якщо реактиви приливають за допомогою піпетки, то використовують гумову грушу. Реактиви приливають обережно і дотримуються правил змішування хімічних речовин. При потраплянні шкідливих речовин на шкіру необхідно промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Які шкідливі речовини можуть виділятися при контакті з епоксидними полімерами і композиційними матеріалами на основі епоксидних зв'язних?
2. Які хімічні та фізико-хімічні методи використовують для визначення в епоксидних полімерах вмісту епіхлоргідрину, дифенілолпропану, амінів?
3. Як використовуються епоксидні полімери в побуті?
4. Яку небезпеку для організму людини можуть становити епоксидні полімери?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення епіхлоргідрину у витяжці з полімеру та визначити концентрацію епіхлоргідрину в досліджуваному розчині витяжки з епоксидного полімеру.

Лабораторна робота 5.10.2

Колориметричний метод визначення поліетиленполіаміну та триетилентетраміну у водних витяжках або модельних середовищах

Реактиви: еозин, 0,02%-й розчин; сульфід міді, 0,05%-й розчин; *стандартний розчин* триетилентетраміну (поліетиленполіаміну) у воді, 0,1 г/л (мг/мл): в мірну колбу ємністю 50 мл наливають 20–40 мл дистильованої води, закривають пробкою і зважують на аналітичних терезах; потім вводять у колбу 5 мл триетилентетраміну (поліетиленполіаміну) і вторинно зважують, розраховують наважку триетилентетраміну (поліетилен поліаміну), об'єм колби доводять дистильованою водою до мітки і перемішують, розраховують концентрацію стандартного розчину триетилентетраміну (поліетиленполіаміну) в мг/мл (г/л); *реакційна суміш:* 40 мл розчину еозину і 60 мл розчину сульфіді міді.

Обладнання: циліндр на 100 мл; мірна колба ємністю 50 мл, колориметричні пробірки 12 штук; циліндр на 10 мл.

Методика роботи

Готують заздалегідь 100 мл витяжки з епоксидного полімеру шляхом витримання зразків полімеру у воді (5%-му розчині кухонної солі, 2%-му розчині винної кислоти) протягом 24 год у колбах з пришліфованими пробками при кімнатній температурі зі співвідношенням $S:V = 2:1 - 4:1$.

Для визначення триетилентетраміну (поліетиленполіаміну) в колориметричні пробірки вносять по 5 мл реакційної суміші і по 5 мл витяжки, що аналізують, збовтують і порівнюють отримане забарвлення зі стандартною шкалою [1].

Для приготування еталонних розчинів триетилентетраміну (поліетиленполіаміну) розбавляють стандартний розчин триетилентетраміну (поліетиленполіаміну) дистильованою водою таким чином, щоб вміст амінів складав 0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 мг (табл. 5.9).

У колориметричні пробірки вносять по 5 мл реакційної суміші і по 5 мл кожного еталонного розчину.

Таблиця 5.9 – Стандартна шкала для визначення триетилентетраміну у водних витяжках

Реактив	Номер пробірки							
	0	1	2	3	4	5	6	7
Стандартний розчин триетилентетраміну, (1 мл = 0,1 мг), мл	0	0,05	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
Вода дистильована, мл	5,00	4,95	4,90	4,80	4,60	4,40	4,20	4,00
Вміст триетилен-тетраміну, мг	0	0,005	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1

Кількісне визначення триетилентетраміну (поліетиленполіаміну) у витяжках проводять шляхом візуального порівняння зі стандартною шкалою.

Розрахунок концентрації триетилентетраміну (поліетиленполіаміну) (в мг/л) у водних витяжках (або в модельних середовищах) здійснюється за формулою:

$$X = a \cdot V_1 \cdot K / V_2,$$

де a – вміст аміну в об'ємі витяжки, що аналізується (5,0 мл), мг; V_1 – загальний об'єм витяжки, що аналізується (100 мл), мл; V_2 – об'єм витяжки, що взятий для аналізу (5 мл), мл; aV_1/V_2 – вміст аміну в 100 мл водної витяжки, мг; K – коефіцієнт перерозрахунку на 1 л ($K = 1000 / 100$).

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи використовують такі шкідливі речовини, як, сульфід міді, еозин, поліетиленполіамін (триетилентетрамін), що можуть негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому робота повинна виконуватися під витяжкою. Якщо реактиви приливають за допомогою піпетки, то використовують гумову грушу. Реактиви приливають обережно і додержуються правил змішування хімічних речовин. При потраплянні шкідливих речовин на шкіру необхідно промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Які шкідливі речовини можуть виділятися при контакті з епоксидними полімерами і композиційними матеріалами на основі епоксидних зв'язних?
2. Які хімічні та фізико-хімічні методи використовують для визначення в епоксидних полімерах вмісту епіхлоргідрину, дифенілолпропану, амінів?
3. Як використовуються епоксидні полімери в побуті?
4. Яку небезпеку для організму людини можуть становити епоксидні полімери?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення поліетиленполіаміну (триетилентетраміну) у витяжці з полімеру та визначити концентрацію поліетиленполіаміну (триетилентетраміну) в досліджуваному розчині витяжки з епоксидного полімеру.

5.11. Феноло- і аміно-альдегідні олігомери і пластмаси

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Основу фенопластів і амінопластів складають феноло- і аміно-альдегідні зв'язні.

Основною сировиною для отримання цих олігомерів є фенол, сечовина, формальдегід, кислоти або лужні каталізатори [25].

Фенопласти і амінопласти містять також різні наповнювачі, барвники, мастильні речовини.

В основному ці полімери застосовуються в техніці. *Сечовино-формальдегідні* олігомери застосовуються також як клеї, лаки, зв'язні для просочення тканини. Лакофарбові матеріали на основі *меламіно-формальдегідних* олігомерів застосовуються для фарбування деталей харчового обладнання. *Резорцинові* олігомери (резорцин – це двоатомний фенол) нетоксичні, застосовуються в стоматології для виготовлення пломбувальних матеріалів.

Пресування виробів з цих матеріалів відбувається при температурі 150–180 °С. У повітряне середовище в процесі переробки фенопластів і амінопластів і при контакті виробів з них з рідкими середовищами можуть виділятися фенол, формальдегід, метанол, ацетон, ацетальдегід, аміак, оксид вуглецю, різні насичені і ненасичені вуглеводні. Суміш продуктів термоокислювальної деструкції фенопластів більш ніж у шість разів токсична, чим фенол [1, 26].

Теплоізоляційний пінопласт *мінора* на основі сечовино-формальдегідного олігомеру при нагріванні вище 250 °С може виділяти ціанистий водень, а при (400–500) °С майже повністю розкладається з утворенням значних кількостей ціановодню.

Фенол є сильною нервовою отрутою, має загальнотоксичну і місцеву дію, здатний всмоктуватися через шкіру.

Формальдегід, ацетальдегід подразнюють слизові оболонки, викликають головний біль, бронхіт.

Пил у виробничих приміщеннях, пов'язаних з переробкою фено- і амінопластів, може містити фенол і формальдегід, які при попаданні в легені, шлунково-кишковий тракт і на шкіру можуть викликати роздратування і виявляти загальнотоксичну дію.

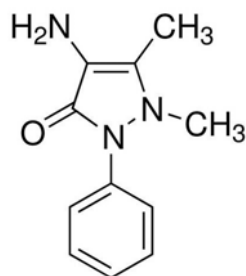
Фотометричний метод визначення *фенолу* у витяжках оснований:

1) на кольоровій реакції його з діазотованим *n*-нітроаніліном в лужному середовищі з появою червоно-коричневого продукту реакції;

2) кольорової реакції його з азотистою кислотою з утворенням нітрозоз'єднання, яке з надлишком аміаку утворює забарвлений в жовтий колір продукт реакції.

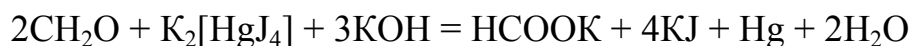
Безпосередньо у феноло-формальдегідних *олігомерах* вільний фенол визначають при *відгонці* його з *водяною парою* і подальшим визначенням фенолу або *бромід-броматним* методом, або *фотометрично* за реакцією з 4-аміноантипірином (C₁₁H₁₃N₃O) в присутності фериціаніду калію (K₃[Fe(CN)₆]) в лужному середовищі з утворенням продукту червоного кольору.

4-аміноантипірин:

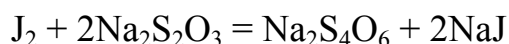


Формальдегід у *витяжках* визначають за кольоровими реакціями з хромотроповою кислотою, з β -нафтолом, з фуксинсірчистою кислотою, з фенілгідразином в присутності хлораміну в сірчаноокислому середовищі (див. вище, розділ 5.1 «Поліолефіни»).

Безпосередньо в *полімерах формальдегід* визначають при *відгонці* його з *водяною парою* і подальшим визначенням при окисненні формальдегіду в дистиляті реактивом Неслера в лужному середовищі

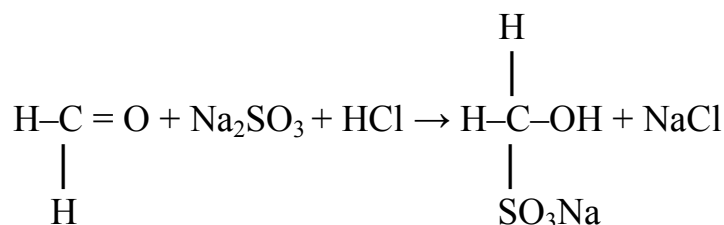


Ртуть, що виділяється, після підкислення, розчиняють в розчині йоду і надлишок йоду титрують тіосульфатом натрію:



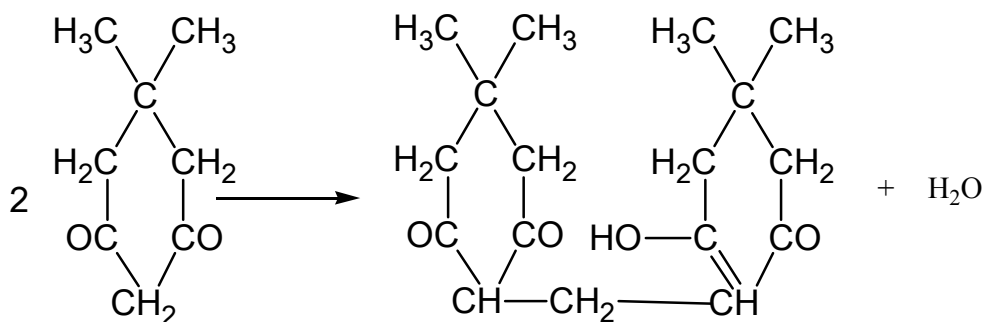
Окислити формальдегід в *дистиляті* можна також за допомогою фериціаніду калію в присутності *фенілгідразину* з утворенням продукту оранжево-червоного кольору і проведенні *фотометричного* визначення.

У *сечовино-формальдегідних* *олігомерах формальдегід* визначають за реакцією з *сульфітом натрію* в присутності кислоти:



Надлишок кислоти титрують розчином гідроксиду натрію в присутності тимолфталейну.

У *резорцино-формальдегідних* олігомерах, розчинних у воді, *формальдегід* визначають при осадженні його *дімедоном* (C₈H₁₂O₂):



Формальдімедон, що утворився, виділяють і зважують.

У витяжках з *меламіно-формальдегідних* олігомерів якісні реакції на *меламін* проводять за допомогою методу Архангелова, використовуючи розчин пікринової кислоти, а також за допомогою методу Саркисянц, використовуючи реактив Драгендорфа (на основі азотнокислого вісмуту та йодистого калію).

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 5.11.1

Визначення вільного фенолу у феноло-формальдегідних олігомерах

Реактиви: бромід-бромат калію, 0,1 н розчин: 2,784 г KBrO₃ і 10 г KBr розчиняють в 1 л дистильованої води; тіосульфат натрію, 0,1 н розчин; хлористоводнева кислота (густина 1190 кг/м³); йодид калію, 10%-й розчин; етиловий спирт, ректифікат; крохмаль, 1%-й водний розчин, лід.

Обладнання: прилад для перегонки з водяною парою; мірні колби ємністю 1000 і 100 мл; конічні колби з пришліфованими пробками ємністю 250 мл; піпетки на 25, 10, 5 мл; циліндри мірні ємністю 250 і 50 мл; бюкси, бюретки на 50 мл.

Методика роботи

Наважку тонкозмеленого олігомеру (для новолачних 2 г, для резольних 4 г) насипають в круглодонну колбу ємністю 500 мл, розчиняють в 20 мл спирту і додають 200 мл дистильованої води (рис. 5.1).

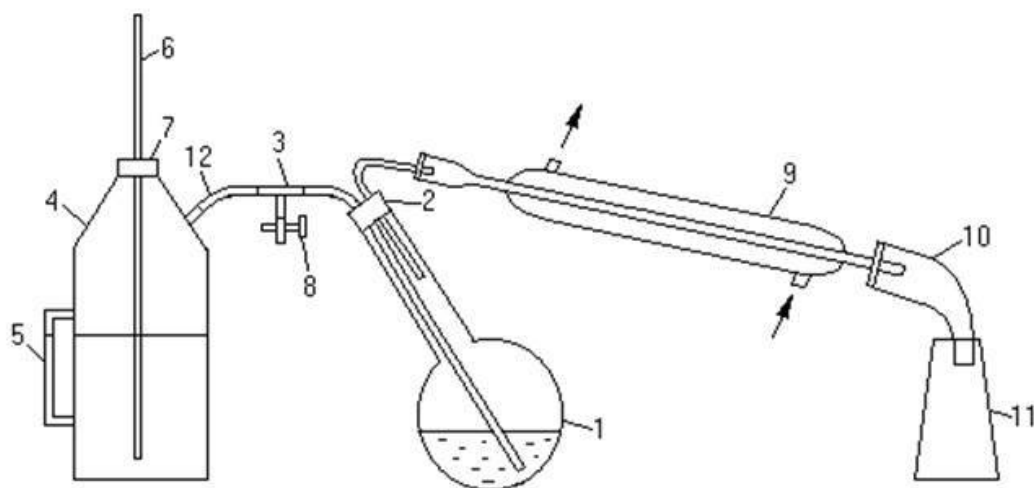


Рисунок 5.1 – Схема установки для перегонки з водяною парою:

1 – круглодонна колба з довгим горлом; 2, 7 – пробка; 3 – скляний трійник; 4 – пароутворювач або паровик; 5 – водомірне скло; 6 – запобіжна трубка; 8 – затискач або краник; 9 – водяний холодильник Лібиха; 10 – алонж; 11 – приймач; 12 – трубка

У колбу вставляють пробку 2, через яку пропущені дві скляні трубки, одна з яких майже доходить до дна колби.

До колби через скляний трійник 3 приєднується трубка від пароутворювача, або паровика 4. Паровик є жерстяною посудиною, забезпеченою водомірним склом 5 і широкою скляною трубкою 6, вставленою через пробку 7 майже до дна паровика. Паровик заповнюється водою так, щоб вода була видна у водомірному склі.

У верхній частині паровика є металеве відведення 12, яке з'єднується гумовою трубкою з трійником 3, нижній кінець скляного трійника 3 має затискач або краник 8. Третій кінець трійника гумовою пробкою з'єднаний з тією з двох скляних трубок, що входять в колбу, яка майже доходить до дна колби. Друга скляна трубка, що виходить з колби, приєднана до водяного холодильника Лібиха 9. На інший кінець холодильника одягнений алонж 10, алонж опущений в приймач 11.

Колбу приєднують до пароутворювача 4. Під пароутворювач підставляють електроплитку і включають обігрів. Затискач 8 на трійнику залишають відкритим аж до того моменту, коли вода в паровику закипить і з трійника почне

вириватися струмінь пари. Тоді закривають затискач 8, пара починає надходити в перегінну колбу 1. Включають холодну воду, що надходить в оболонку холодильника 9, і чекають початку кипіння суміші.

Якщо обсяг суміші великий, дозволяється підставити другу електроплитку під колбу 1, щоб прискорити її нагрівання і не допустити надмірної конденсації пари і збільшення об'єму рідини.

Початок перегонки чітко видно по каламутних краплях конденсату, які конденсуються у внутрішній трубці холодильника і через алонж 10 стікають в приймальну плоскодонну колбу 11.

Пропускаючи пару, відганяють фенол у мірну колбу ємністю 100 мл. Відгонку продовжують до того часу, поки проба відгону не перестане давати муть при дії бромної води. Для того щоб взяти пробу, відставляють мірну колбу і 2–3 мл дистиляту збирають у пробірку і в неї по стінці додають 2–3 краплі бромної води.

По закінченні відгонки розчин у мірній колбі розбавляють до позначки дистильованою водою і ретельно перемішують.

Для визначення фенолу 25 мл дистиляту вносять піпеткою в конічну колбу, прибавляють 50 мл бромід-броматного розчину, витримують у льоді 10 хв, добавляють 5 мл хлористоводневої кислоти, закривають пробкою, добре перемішують і витримують 15 хв. Потім додають 15 мл розчину йодиду калію, закривають пробкою, перемішують і через 15 хв титрують йод, що виділився, розчином тіосульфату натрію, додаючи в кінці титрування (розчин світло-жовтого кольору) 1 мл розчину крохмалю як індикатор, титрують до знебарвлення кольору.

Паралельно проводять контрольний дослід.

Обробка результатів

Вміст фенолу в олігомері (%) розраховують за формулою:

$$X = ((a - a_1) \cdot K \cdot b \cdot 0,00157 \cdot 100) / cg,$$

де a і a_1 – кількість 0,1 н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що витрачений на титрування контрольної та аналізованої проб відповідно, мл; b – загальна кількість дистиляту, мл; c – кількість дистиляту, що взятий для аналізу, мл; K – поправковий коефіцієнт 0,1 н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; g – наважка олігомеру, г; 0,00157 – кількість фенолу, що відповідає 1 мл 0,1 н розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи найбільш шкідливими речовинами є концентрована хлористоводнева кислота, а також сліди фенолу в аналізованому олігомері. Тому прилад для перегонки з водяною парою слід розмі-

щати під витяжкою. При роботі з хлористоводневою кислотою необхідно бути обережними. При потраплянні її на шкіру необхідно терміново промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Яку шкідливу дію на організм людини може справляти фенол?
2. Які існують методи визначення фенолу в полімерах?
3. На чому оснований метод визначення вільного фенолу у феноло-формальдегідних олігомерах?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення вільного фенолу у феноло-формальдегідних олігомерах, написати необхідні реакції, навести розрахунок визначення вмісту фенолу в досліджуваному полімері.

Лабораторна робота 5.11.2

Визначення меламіну в меламіно-формальдегідних олігомерах

Реактиви: пікринова кислота, 0,1 розчин; реактив Драгендорфа: 8 г основного нітрату вісмуту розчиняють в 20 г азотної кислоти (густина 1180 кг/м^3) і вливають в концентрований розчин з 27,2 г йодистого калію в 30 мл дистильованої води. Через кілька днів розчин фільтрують від селітри, що виділилася, а фільтрат розбавляють дистильованою водою до 100 мл.

Обладнання: піпетки на 1–2 мл; предметне скло.

Методика роботи

Готують заздалегідь 150 мл витяжки з меламіно-формальдегідного полімеру шляхом витримування зразків полімеру у воді протягом 24 год у колбах з пришліфованими пробками при кімнатній температурі зі співвідношенням $S:V = 2:1 - 4:1$.

25–50 мл витяжки випарюють на водяній бані до невеликого об'єму (близько 1 мл) і проводять такі реакції.

1) *Визначення меламіну мікрореакцією за Архангеловим*

Краплю розчину переносять на предметне скло, додають краплю розчину пікринової кислоти і обидві краплі швидко перемішують опаленою скляною ниткою, що сприяє кристалізації. При наявності меламіну утворюються голчасті кристали, що групуються в пучки, снопики і зірчасті скупчення.

2) *Визначення меламіну* мікрореакцією за *Саркісянц*

Краплю досліджуваного розчину переносять на предметне скло і додають краплю реактиву Драгендорфа. При наявності меламіну утворюються рубіночервоні голчасті, ромбоподібні, лінзоподібні кристали, які частково групуються в різноманітні скупчення у вигляді зірочок, хрестиків тощо. Додавання до досліджуваної краплі 1–2% -го розчину азотної кислоти сприяє реакції.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи використовують такі шкідливі речовини, як пікринова кислота, азотна кислота, нітрат вісмуту, що може негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому робота повинна виконуватися під витяжкою. Якщо реактиви приливають за допомогою піпетки, то використовують гумову грушу. Реактиви приливають обережно і додержуються правил змішування хімічних речовин. При потраплянні шкідливих речовин на шкіру необхідно промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Які шкідливі речовини можуть виділятися при контакті з меламіноформальдегідними полімерами?
2. Які хімічні методи використовують для визначення в полімерах вмісту меламіну?
3. Де використовуються меламіно-формальдегідні полімери?
4. Яку небезпеку для організму людини можуть становити меламіноформальдегідні полімери?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення меламіну у витяжці з полімеру.

5.12. Ефіри целюлози та поліетиленоксиди

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Поліестери (складні ефіри) целюлози (ацетати, ацетобутират, ацетопропіонат целюлози та ін.) отримують етерифікацією целюлози мінеральними кислотами або ангідридами органічних кислот у присутності каталізаторів – сірчаної, соляної, азотної кислот.

Поліетери (прості ефіри) целюлози (етил-, метил-, карбоксиметил-, оксиетилцелюлоза та ін.) отримують дією на лужну целюлозу метиленхлоридом (метилцелюлоза), етилхлоридом (етилцелюлоза), моноклороцтовою

кислотою (карбоксиметилцелюлоза), етиленоксидом (оксиетилцелюлоза) і іншими сполуками. Ефіри целюлози та вироби з них широко використовуються в медицині [27].

В основному ефіри целюлози є практично нешкідливими сполуками. Вони широко застосовуються у фармацевтичній практиці і побуті. Небезпеку становлять сполуки, які використовуються при отриманні ефірів целюлози, а також речовини, що виділяються при їх деструкції. Термічне розкладання целюлози і її ефірів починається при температурі 275 °С. При цьому утворюються такі продукти, як оксид і діоксид вуглецю, метан, етан, оцтова кислота, оцтовий ангідрид, етилхлорид, метиленхлорид, розчинники та ін.

Пари *оцтової кислоти і оцтового ангідриду* викликають подразнення слизових, бронхіти, фарингіти, риніти, кон'юктивіти, опіки на шкірі, розлади шлунково-кишкового тракту.

Етилхлорид діє наркотично, викликає подразнення слизових очей, запаморочення і болі в шлунку.

Фотометричний метод визначення оцтової кислоти оснований на кольоровій реакції її з *ванадатом амонію*. При цьому утворюється продукт оранжево-жовтого кольору [28, 29].

Поліетиленоксиди отримують полімеризацією оксиду етилену в присутності різних каталізаторів: гліколей, Zn- і Mg-органічних сполук.

Поліетиленоксиди широко застосовуються в медицині, наприклад, в хірургії та фармації при виготовленні покриттів на рани, різних мазей і емульсій та ін.

Пари *етиленоксиду* дуже токсичні. У малих кількостях вони мають наркотичну дію, в значних – викликають подразнення слизових, задуху і набряк легенів. Рідкий етиленоксид в присутності вологи викликає сильні опіки.

Деструктують поліетиленоксиди при температурі (320–370) °С. При цьому виділяються формальдегід, етанол, діоксид вуглецю.

Визначення етиленоксиду основане на його гідратації до етиленгліколю, окисленні останнього йодною кислотою до формальдегіду і подальшим колориметричним визначенням формальдегіду за реакцією з фуксинсірчистою кислотою.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 5.12.1

Фотоелектроколориметричне визначення оцтової кислоти в триацетатах целюлози

Реактиви: водна витяжка з триацетату целюлози; 0,5%-й водний розчин м-ванадату амонію (готують розчиненням 0,5 г м-ванадату амонію в дистильованій воді, що підігріта до 45 °С, в мірній колбі ємністю 100 мл; для повного

розчинення реактиву розчин підігрівають на водяній бані; загальний час розчинення становить 2–3 год; розчин стійкий протягом трьох місяців), льодяна оцтова кислота; *стандартний* розчин оцтової кислоти №1 (в мірну колбу об'ємом 25 мл вносять 10 мл дистильованої води, зважують, вносять 2–3 краплі льодяної оцтової кислоти, зважують і доводять до мітки дистильованою водою, розраховують концентрацію в мкг/мл); *стандартний* розчин оцтової кислоти № 2 з концентрацією 50 мкг/мл (готують відповідним розведенням стандартного розчину № 1 дистильованою водою).

Обладнання: фотоелектроколориметр ФЕК Н-57, колориметричні пробірки, мірні колби ємністю 100, 50 і 25 мл.

Методика роботи

Готують заздалегідь 150 мл витяжки з триацетату целюлози шляхом витримування зразків полімеру у воді протягом 24 год у колбах з пришліфованими пробками при кімнатній температурі зі співвідношенням

$$S: V = 2:1 - 4:1.$$

Побудова градуювального графіка. У колориметричні пробірки вносять по 5 мл розчинів оцтової кислоти на основі *стандартного* розчину № 2 і дистильованої води, взятих відповідно до даних табл. 5.10, в яких буде міститися відповідна кількість оцтової кислоти. В окрему пробірку вносять 5 мл витяжки з триацетату целюлози. Далі в усі пробірки додають по 0,5 мл 0,5%-го розчину м-ванадату амонію. У присутності оцтової кислоти утворюється оранжево-жовте забарвлення.

Визначають оптичну густину отриманих розчинів при 400 нм (фіолетовий світлофільтр) по відношенню до дистильованої води. На підставі отриманих даних будують графік залежності оптичної густини від вмісту оцтової кислоти і за ним визначають вміст оцтової кислоти в мкг в 5 мл витяжки, що досліджується.

Таблиця 5.10 – Градуювальна шкала для визначення оцтової кислоти

Стандартний розчин № 2, мл	Дистильована вода, мл	Вміст оцтової кислоти, мкг
0	5,0	0
0,2	4,8	10
0,4	4,6	20
0,8	4,2	40
1,2	3,8	60
1,6	3,4	80
2,0	3,0	100

Далі розраховують концентрацію оцтової кислоти у вихідній витяжці в мг/мл:

$$C = a \cdot v / \partial,$$

де a – вміст кислоти в об'ємі розчину проби, знайдений за градуювальним графіком, мкг; v – загальний обсяг розчину проби, мл, (150 мл); ∂ – обсяг розчину, взятий для аналізу, мл (5 мл).

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи використовують такі шкідливі речовини, як льодяна оцтова кислота, розчин ванадату амонію, що можуть негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому робота повинна виконуватися під витяжкою. Якщо реактиви приливають за допомогою піпетки, то використовують гумову грушу. Реактиви приливають обережно і додержуються правил змішування хімічних речовин. При потрапленні шкідливих речовин на шкіру необхідно промити уражене місце водою.

Контрольні запитання

1. Які шкідливі речовини можуть виділятися при контакті з ефірами целюлози?
2. Які хімічні методи використовують для визначення в триацетаті целюлози вмісту оцтової кислоти?
3. Де використовуються ефіри целюлози?
4. Яку небезпеку для організму людини можуть становити ефіри целюлози?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення оцтової кислоти у витяжці з триацетату целюлози. Побудувати градуювальний графік, виконати потрібні розрахунки.

6. МІКРОБІОЛОГІЧНІ І ГІГІЄНІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛАСТМАС

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Всі оточуючі нас предмети населені величезною кількістю мікроорганізмів, які чуйно реагують на хімічний склад субстрату, на якому вони опинилися.

У кімнатному пилу і на оточуючих предметах місяцями зберігають свою життєздатність стрептококи, стафілококи, пневмококи, бактерії кишково-тифозної групи, туберкульозна і дифтерійна палички.

Тому поряд з токсикологічними дослідженнями пластмас вивчається їх забрудненість різними видами мікроорганізмів, а також тривалість збереження життєздатності патогенних і санітарно-показових бактерій і вірусів як на поверхні пластмас, так і в середовищі, що контактує з ними. Вивчається також вплив мікроорганізмів на процес старіння і руйнування пластмас [26].

Пластмаси можуть також проявляти *бактеріостатичні і бактерицидні* властивості. *Бактеріостатичні* властивості характеризують здатність полімерів *зупиняти* ріст мікроорганізмів, а бактерицидні – здатність *вбивати* мікроорганізми.

Кількість мікробів, що накопичуються на поверхні полімерних матеріалів і виробів, залежить від їх хімічного складу, товщини, ворсистості, пористості, еластичності [9].

Наприклад, було встановлено, що пластмаси на основі полівінілхлориду, хлоркаучуку, нітроцелюлози, фенолоформальдегідних олігомерів мають *протимікробну* дію. Бактерицидний ефект посилюється при утриманні в складі пластмас металів типу алюмінію, міді, наповнювачів типу діоксиду титану.

На поверхні волокон з низькою гігроскопічністю, таких, як поліефірні, ПВХ, поліакрилонітрильні, створюються менш сприятливі умови для збереження життєздатності мікроорганізмів.

До складу тканин і пластмас вводять різні антимікробні добавки: іони срібла, міді, фенол, фосфор, формальдегід, нітрофуран, галогенпохідні фенолу, мідні солі 8-оксихіноліну, тіурам (β -нафтол) та ін.

Полівінілхлорид, стабілізований стеаратом кальцію, стимулює зростання мікробів, оскільки він є джерелом харчування для них.

Наявність в полімерах простого ефірного зв'язку сприяє їх прискореному руйнуванню під дією мікроорганізмів (поліуретани на основі простих поліефірів руйнуються швидше, ніж на основі складних поліефірів).

Універсальним санітарним показником пластмас з точки зору мікробіологічних випробувань є *загальне бактеріальне забруднення* або *мікробне число*

(МК). Це кількість *колоній*, що виростають при посіві змивів з поверхні досліджуваного матеріалу в розрахунку на 1 см^2 поверхні.

При цьому використовують методи: агарових заливок, змивів, струшування тканини над живильним середовищем, відсмоктування та ін.

Метод *агарових заливок* (за Сомовим) полягає в тому, що на поверхню досліджуваного об'єкта накладають конусоподібне металеве кільце, ободок якого має форму низькозрізаного конуса, зверненого основою догори, і заливають кільце шаром агару (полісахарид, що міститься в червоних морських водоростях) товщиною 1 см, який готується у вигляді 4%-го водного розчину, підігрітого для розчинення агару і остудженого до 40–42 °С. Остигаючи до кімнатної температури, агар захоплює з поверхні матеріалу мікроорганізми. При відриві шаблону від поверхні за ним захоплюється і агар, який через широкий переріз перекидається на чашку Петрі. Через 18–24 год при 37 °С на поверхні агару виростають колонії мікроорганізмів, які підраховують з розрахунку на 1 см^2 і визначають МК.

У методі *змивів* використовують тампон з вати на дерев'яній або пластмасовій паличці, який змочують у пробірці з дистильованою водою або фізіологічним розчином (0,9%-й розчин NaCl), потім проводять змив поверхні певного розміру і знову занурюють тампон у рідину в пробірці. З пробірки наливають 1 мл рідини в агар і проводять дослідження аналогічно методу агарових заливок.

У методі *струшування полімерної тканини над живильним середовищем* (прилад Вавилова) на чашку Петрі з живильним середовищем натягують досліджувану тканину і з певної висоти здійснюють скидання металевого диска з певним вантажем. Відбувається струшування тканини. Потім чашку Петрі з живильним середовищем і мікробами, які потрапили, інкубують при 37 °С протягом 48 год і визначають кількість колоній, які вирости, що припадають на 1 см^2 тканини. Цей метод імітує природне потрапляння мікроорганізмів у навколишнє середовище при русі і роботі людей.

У методі *відсмоктування* (за Лабинською) використовують воронку спеціального сифонного бактеріоуловлювача, яку прикладають до досліджуваного матеріалу і здійснюють відсмоктування пилу в декількох точках. Знаючи площу воронки, розраховують загальну площу дослідженої поверхні матеріалу. На кожній точці сифонний бактеріоуловлювач витримують протягом 25–30 с. Отриманий розчин пилу засівають на поживні середовища та проводять дослідження колоній, що вирости аналогічно вищевказаним методам.

У методі визначення *антимікробної* або *антибактеріальної активності* полімерів вивчають ступінь пригнічення росту тест-мікроорганізмів, де як тест-культури використовують різні мікроорганізми і грибки типу стафілококів,

пеніциліну, сінегатної палички, ентеробактерій та ін. Їх вирощують на щільних поживних середовищах протягом 24 год при 37 °С.

На застиглий агар встановлюють 6 циліндриків з нержавіючої сталі однакового розміру і маси (внутрішній діаметр 6 мм, зовнішній – 8 мм, висота 10 мм, маса 1,9 г). Навколо циліндриків заливають верхній шар агаризованого середовища, засіяного мікроорганізмами. Після застигання верхнього шару циліндри витягають і в лунки, що утворилися, поміщають екстракт полімеру (0,3 мл).

Антибактеріальну дію вивчають за *діаметром зони затримки росту тест-мікроорганізмів* навколо лунки.

Сутність методів випробувань пластмас на *стійкість до дії цвілевих грибів* або оцінка *грибостійкості* полягає в дотриманні полімерних матеріалів, заражених спорами грибів, в умовах, оптимальних для розвитку, і вивчення *ступеня розвитку цвілевих грибів* зі зміною характерних показників властивостей матеріалів [30].

При цьому існує три методи лабораторних випробувань:

Метод 1 встановлює *грибостійкість* матеріалів і їх компонентів *при відсутності* мінеральних і органічних забруднень;

Метод 2 встановлює *грибостійкість* матеріалів і їх компонентів в умовах, що *імітують мінеральні* забруднення;

Метод 3 встановлює *грибостійкість* матеріалів і їх компонентів в умовах, що *імітують мінеральні та органічні* забруднення

Суть методу 1 полягає в тому, що матеріал заражають спорами цвілевих грибів *у воді*. Цвілеві гриби ростуть тільки на поживних речовинах, що містяться в полімерному матеріалі.

Зразок полімерного матеріалу для випробувань має форму пластини розміром 30 × 30 або 50 × 50 мм або диска діаметром 30–50 мм і товщиною 1–2 мм.

Для випробувань застосовують такі види грибів:

Aspergillus niger van Tieghem,

Aspergillus terreus Thom,

Aspergillus oryzae (Ahlburg) Cohn,

Chaetomium globosum Kunze,

Raecilomyces varioti Bainier,

Penicillium funiculosum Thom,

Penicillium chrysogenum Thom,

Penicillium cyclopium Westling,

Trichoderma viride Pers. Ex Fr.

Зразки полімерів розміщують в ексикаторах, на дно яких налито воду. Поверхню зразків заражають суспензією спор грибів рівномірним обприскуванням, не допускаючи злиття крапель.

Заражені матеріали витримують в боксі при температурі 25 °С до висихання крапель, але не більше 60 хв, потім їх перевертають зараженим боком униз, обприскують споровою суспензією з іншого боку і висушують. Потім ексікатори закривають і проводять випробування при температурі 29 °С і відносній вологості повітря більше 90 % протягом 28–84 діб.

Грибостійкість оцінюють за інтенсивністю розвитку грибів на зразках за 6-бальною шкалою (табл. 6.1) [30].

Вважають, що матеріал витримав випробування, якщо інтенсивність розвитку грибів на його поверхні або характерні показники властивостей відповідають вимогам, встановленим в НТД або вимогам, що ставляться до виробів, в яких випробовуваний матеріал використовують.

Суть методу 2 полягає в тому, що матеріал заражають спорами цвілевих грибів у водному розчині мінеральних солей. Цвілеві гриби ростуть за рахунок солей мінерального середовища і поживних речовин, що містяться в полімерному матеріалі.

Таблиця 6.1 – Оцінка грибостійкості матеріалу за ступенем розвитку цвілевих грибів

Метод	Ступінь розвитку цвілевих грибів, бал	Оцінка матеріалу
1	0	Матеріал не є живильним середовищем (нейтральний або фунгістатичний)
	1	Матеріал містить поживні речовини, які забезпечують незначний розвиток грибів
	2	Матеріал містить достатню кількість поживних речовин, що сприяють розвитку грибів
2	0	Матеріал не є живильним середовищем для грибів і грибостійкий при наявності мінеральних забруднень
	1	Матеріал містить поживні речовини або забруднений такою мірою, що це сприяє лише незначному розвитку грибів
	2,3	Матеріал не володіє опором до поразки пліснявими грибами і містить поживні речовини, що сприяють розвитку грибів при наявності мінеральних забруднень
3	0	Сильний фунгістатичний ефект
	0	Сильний вплив фунгіцидного ефекту через дифундування речовини в живильне середовище
	1	Слабка фунгіцидність
	2–5	Фунгіцидний ефект відсутній

Суспензію спор грибів готують в середовищі Чапека–Докса без сахарози (табл. 6.2). Випробування грибостійкості проводять також, як і за методом 1.

Таблиця 6.2 – Склад середовища Чапека–Докса з агаром

Компонент	Кількість, г
Натрій азотнокислий	2,0
Калій фосфорнокислий однозаміщений	1,0
Калій хлористий	0,5
Магній сірчаноокислий	0,5
Залізо сірчаноокисле закисне	0,01
Сахароза	30
Агар мікробіологічний	20
Вода дистильована	1000

Суть методу 3 полягає в тому, що матеріал заражають спорами цвілевих грибів у водному розчині мінеральних солей з додаванням цукру (середовищі Чапека–Докса).

Вважають, що матеріал витримав випробування, якщо інтенсивність розвитку грибів на його поверхні оцінюється не більше трьох балів і характерні показники властивостей відповідають вимогам, установленим у НТД.

Грибостійкість матеріалу позначають індексом ЦГ (цвілеві гриби) з тризначним числовим значенням в правому нижньому кутку, де послідовно фіксують бали, отримані при випробуваннях методами 1, 2, 3, наприклад, ЦГ₁₃₃. Якщо випробування не проводять за одним з перерахованих методів, то в позначенні замість бала ставлять знак Х, наприклад, ЦГ_{1Х3}.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 6.1

Визначення загального мікробного числа (ЗМЧ) питної води

Реактиви: питна вода, живильний агар.

Обладнання: чашки Петрі, термошафа, лупа.

Методика роботи

Загальне мікробне число – це кількість мезофільних аеробних і факультативно анаеробних мікроорганізмів, здатних створювати на живильному агарі при температурі 37 °С протягом 24 годин колоній, що видимі при двократному збільшенні.

1 мл питної води для дослідження вносять в стерильну чашку Петрі і заливають 10–12 мл теплого (44 °С) розплавленого живильного агару. Середовище акуратно перемішують з водою, рівномірно і без бульбашок повітря розподіляють по дну чашки, після чого закривають кришкою і залишають

до застигання. Посіви інкубують в термошафі при 37 °С протягом 24 годин. Підраховують загальну кількість колоній, що вирости у двох чашках, і визначають середнє значення. Кінцевий результат виражають числом колонієутворюючих одиниць (КУО) в 1 мл дослідженої води. В 1 мл питної води має бути не більше 50 КУО.

Лабораторна робота 6.2

Визначення загального мікробного числа (ЗМЧ) поверхні пластмасового виробу методом агарових заливок (за Сомовим)

Реактиви: живильний агар, зразок полімерного виробу.

Обладнання: чашки Петрі; термошафа; лупа; конусоподібне металеве кільце, ободок якого має форму низькозрізаного конуса, діаметр верхнього кола дорівнює 5 см, нижнього – 4 см; пінцет.

Методика роботи

Метод *агарових заливок* (за Сомовим) полягає в тому, що на поверхню досліджуваного об'єкта накладають пінцетом (після пропалювання спиртом і остигання) конусоподібне металеве кільце, ободок якого має форму низькозрізаного конуса, зверненого основою догори, і заливають кільце шаром агару товщиною 1 см, який готується у вигляді 4% -го водного розчину, підігрітого для розчинення агару і охолодженого до 40–42 °С.

З метою попередження витікання агару кільце щільно притискають до досліджуваної поверхні до моменту остигання агару (1–2 хв). Потім кільце із середовищем залишають ще на 5–6 хв до повного остигання агару.

Остигаючи до кімнатної температури, агар захоплює з поверхні матеріалу мікроорганізми. При відриві шаблона від поверхні за ним захоплюється і агар, який через широкий переріз перекидається в стерильну чашку Петрі. Після закривання кришкою чашку Петрі поміщають в термошафу. Через 24 год при 37 °С на поверхні агару виростають колонії мікроорганізмів, які підраховують за допомогою лупи з розрахунку на 1 см² і визначають ЗМЧ.

Лабораторна робота 6.3

Визначення загального мікробного числа (ЗМЧ) поверхні пластмасового виробу методом змивів

Реактиви: живильний агар, ізотонічний розчин (0,9%-й розчин NaCl), зразок полімерного виробу площиною більше 100 см².

Обладнання: чашки Петрі; термошафа; лупа; пробірки; тампони з вати на дерев'яній або скляній паличці; шаблон (трафарет), який зроблений з дроту, трафарет має площину 25 см².

Методика роботи

Тампони з вати на дерев'яній або скляній паличці змочують у пробірках з 5 мл дистильованої води або ізотонічного розчину (0,9%-й розчин NaCl) і здійснюють змив поверхні полімерного зразка площиною 100 см² або шляхом накладання трафарету площиною 25 см² в 4-х різних місцях зразка, знову занурюють тампон у рідину в пробірці. З пробірки наливають 1 мл рідини в чашку Петрі і проводять дослідження аналогічно визначенню загального мікробного числа (ЗМЧ) питної води.

1 мл змивів у чашці Петрі заливають 10–12 мл теплого (44 °С) розплавленого живильного агару. Середовище акуратно перемішують з водою, рівномірно і без бульбашок повітря розподіляють по дну чашки, після чого закривають кришкою і залишають до остигання. Посіви інкубують в термошафі при 37 °С протягом 24 годин. Підраховують загальну кількість колоній, що виростили у двох чашках, і визначають середнє значення. Кінцевий результат перераховують на 5 мл змивів у пробірці.

Залежно від одержаних результатів роблять висновок про санітарно-мікробіологічний статус досліджуваного зразка: значення до 100 КУО на квадратний сантиметр свідчить про *відмінний* санітарний стан поверхні, показник 100–1000 вважається *хорошим*, більше 1000 – *задовільним*, а вище 10000 – *незадовільним*.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даних лабораторних робіт не використовують шкідливі речовини, які можуть негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому робота виконується у звичайних умовах при дотриманні загальних правил безпеки.

Контрольні запитання

1. Що визначає показник загального мікробного числа?
2. У чому полягає метод агарових заливок (за Сомовим)?
3. На чому оснований метод змивів при визначенні мікробного числа поверхні полімерів?
4. Як оцінюється грибостійкість полімерного матеріалу?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення загального мікробного числа (ЗМЧ) заданим методом.

7. ОСНОВНІ МЕТОДИ ФІЗИКО-ГІГІЄНИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ПЛАСТМАС

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Щоб забезпечити здоровий мікроклімат у житлових приміщеннях, будівельні матеріали повинні мати гарну пористість (щоб відбувався повітрообмін між повітрям житла і зовнішньою атмосферою), високі теплозахисні властивості (мінімальну теплопровідність і високу теплоємність, а для підлог важливий коефіцієнт теплозасвоєння, оскільки високий коефіцієнт викликає надмірне охолодження ніг) [31].

Оцінка небезпеки полімерних будівельних матеріалів здійснюється згідно з СанПин 6037, СанПин № 42-125-4390-87. Санітарна оцінка полімерів для систем водопостачання виконується згідно з умовами МВ № 2349-81 та МВ № 1353-76.

Для полімерних будівельних матеріалів важливими є також такі показники, як гігроскопічність, водопоглинання, повітропроникність, статична електрика.

Теплотехнічні та акустичні властивості матеріалів характеризуються такими показниками, як об'ємна маса матеріалу і пористість.

Об'ємна маса матеріалу характеризується масою одиниці об'єму в природному стані (разом з порами і пустотами при природній вологості), кг/м³,

$$V_0 = G/V,$$

де G – маса зразка при природній вологості, кг; V – загальний об'єм, м³.

Пористість характеризує відсотковий вміст пор у матеріалі, %,

$$P_0 = (V - V_0) \cdot 100/V = (m_3 - m_1) \cdot 100/(m_3 - m_2),$$

де V_0 – об'ємна маса проби; V – загальний об'єм проби; m_1 – маса сухого зразка, г; m_2 – маса зразка в воді, г; m_3 – маса зразка, просоченого водою, г.

Для визначення пористості зразки виробів з полімеру 40 × 50 мм висушують до постійної маси в термошафі при 100 °С, потім просочують їх водою під вакуумом протягом 30 хв або кип'ятять у склянці з водою, поки не витісниться з пор повітря, і охолоджують. Після цього зважують гідростатичним методом зразок у воді, потім зразок витирають фільтрувальним папером, видаляючи поверхневі краплі, і зважують в бюксі.

Гігроскопічність – це здатність матеріалу поглинати вільну вологу повітря. Вона дорівнює відношенню маси вологи, поглиненою зразком з повітря при відносному тиску пари в ньому, що дорівнює одиниці, до маси сухого матеріалу.

Водопоглинання – це вбирання пористим матеріалом вологи при безпосередньому контакті з рідиною.

Повітропроникність спостерігається при наявності різниці тиску повітря з одного й іншого боку матеріалу. Проникаюче повітря рухається в напрямку від більшого тиску до меншого.

Характер повітропроникності матеріалу визначають за кривими витрати повітря, що продувається через зразок матеріалу.

При *ламінарному* русі повітря в порах матеріалу кількість повітря, що проникає через 1 м² шару матеріалу протягом години, визначають за формулою:

$$W = i \cdot \Delta p / \sigma, \text{ кг/год} \cdot \text{м}^2,$$

де Δp – різниця тисків повітря, Па; σ – товщина шару матеріалу, м; i – коефіцієнт повітропроникності матеріалу, кг/(м·год).

При *турбулентному* русі повітря в порах матеріалу прямої залежності між W і Δp не спостерігається.

З підвищенням вологості матеріалу знижується його повітропроникність.

Теплозасвоєння характеризує інтенсивність віддачі тепла організмом людини при зіткненні його з даним матеріалом.

Коефіцієнт теплозасвоєння – це відношення амплітуди коливання теплового потоку до амплітуди коливання температури на досліджуваній поверхні, тобто максимальна величина теплового потоку, сприйманого поверхнею огорожі при амплітуді коливання температури на цій поверхні в 1 %.

$$S = 2,507 \sqrt{\lambda} CV / Z, \text{ кДж/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{К},$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності; C – питома теплоємність; V – об'ємна маса; Z – період коливання теплового потоку.

$$\text{Якщо } Z = 24 \text{ год, то } S_{24} = 0,51 \sqrt{\lambda} CV.$$

Чим вищий коефіцієнт теплозасвоєння, тим інтенсивніше проходять процеси теплообміну.

Для покриттів підлог встановлені гігієнічні норми за значенням коефіцієнта теплозасвоєння. Наприклад, для підлог у житлових приміщеннях, лікарнях S повинен бути не більше 20,95 кДж/(м²·год·К), а для громадських, виробничих будівель – не більше 25,14 кДж/(м²·год·К).

Для підлог з покриттям із пластмас визначають величину статичної електрики, яка акумулюється на поверхні пластмас. Вона може викликати больові відчуття, утримувати на поверхні матеріалу значну кількість пилу.

Величина *статичної електрики* оцінюється значенням *напруженості поля*, що діє на людину під час ходіння по підлозі.

$$H = q \cdot S \cdot a \cdot T / 120 r, \text{ к,}$$

де q – величина заряду статичної електрики на 1см^2 ; S – площа підошви взуття людини, см^2 ; a – кількість кроків у хв; T – час випробування, хв; r – відстань від зарядженої поверхні, см.

Заміри статичної електрики проводять при вологості повітря не більше 60 %. Зі зменшенням вологості повітря на 10 % величина заряду зростає в 2–3 рази.

Строгий контроль необхідно проводити для пластмас, що використовуються у *водопровідному будівництві*. Питна вода, що контактує з виробами з пластмас, повинна бути позбавлена специфічного смаку, запаху, забарвлення і каламуті, навіть якщо речовини, що їх викликають, самі по собі є нешкідливими сполуками.

Для виробництва труб і сполучних деталей, що контактують з водою, застосовують такі полімерні матеріали, як поліетилен високого тиску, поліетилен низького тиску, поліпропілен, полібутен, полівінілхлорид, епоксидні та поліефірні склопластики, фторопласти [32].

Схема дослідження нових матеріалів, що призначені для використання в контакті з питною водою, має такий вигляд:

1-й етап – *органолептичні* випробування;

2-й етап – *санітарно-хімічні* дослідження (встановлюють: чи перевищує дійсна міграція шкідливих речовин *допустимі рівні* їх виділення у воду);

3-й етап – *мікробіологічні* дослідження (встановлюють: чи можуть дослідні полімери стимулювати розвиток мікрофлори у воді);

4-й етап – вивчення *біологічної дії* полімерних матеріалів (встановлюється токсичність водних витяжок з полімерів і води і вивчається можливість виникнення віддалених наслідків впливу компонентів полімерних матеріалів на організм людини).

При вивченні впливу полімерних виробів на мікрофлору води звичайно обмежуються визначенням бактерій групи *кишкових* паличок і *загальної кількості бактерій* у воді.

Для аналізу використовують *дехлоровану* воду, що контактує з пластмасовим виробом при співвідношенні $V : S = 1 : 1$ протягом 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30 діб при температурі 20, 37 і 60 °С. Досліджують як нові труби, так і ті, що були у вживанні.

Аналіз води проводять за такими показниками: смак, запах, кольоровість, прозорість, окислюваність, наявність ненасичених вуглеводнів. Для поліефір-

них склопластикових труб визначають вміст у воді стиrolу, кобальту, органічних пероксидів, для полівінілхлоридних – вміст хлоридів, цинку, свинцю, для епоксидних – вміст епіхлоргідрину, дифенілолпропану, амінів, ангідридів.

Окремо проводять випробування за контактуванням труб з *хлорованою* водою. Визначають кількість залишкового хлору, швидкість зниження вмісту залишкового хлору протягом декількох діб (деякі полімери, наприклад поліамід, можуть поглинати хлор з води).

При необхідності вивчають вплив погодних факторів і агресивних ґрунтів на пластмасові труби, а також процес обростання труб водоростями.

При цьому роблять мікроскопію зі скрібка з внутрішньої поверхні труби.

Якщо у водопровідній мережі застосовуються нові полімерні матеріали, то перед заселенням житлових будинків органами санітарно-гігієнічної служби досліджується якість води, що подається. Для цього крани закривають на добу і після добового відстою води в трубопроводі відбирають проби в декількох точках для бактеріологічного та хімічного аналізу. Далі ще необхідно проводити аналіз один раз в квартал. Одночасно проводять опитування мешканців з приводу органолептичних властивостей питної води.

Прозорість води визначають за допомогою читання стандартного шрифту розміром 2 мм крізь стовп досліджуваної води, що налита в циліндр діаметром 30 мм з плоским відшліфованим дном (прилад Снеллена). Прозорість води виражається в *см висоти стовпа*, через який цей шрифт добре читається.

Смак води визначають при кімнатній температурі, а також після нагрівання її до 100 °С і охолодження до 60 °С. Результат виражають описово і за п'ятибальною шкалою.

Запах води також визначають при 20, 100 і 60 °С описово і за п'ятибальною шкалою.

Бактеріологічні дослідження проводять шляхом посівів для визначення загальної кількості бактерій і кількості бактерій групи кишкової палички.

Каламутність води визначають описово і в порівнянні досліджуваної води з еталонними розчинами в спеціальному приладі – мутномірі. Еталонні розчини готують з інфузорної землі або каоліну на дистильованій воді, концентрація при цьому виражається в мг/л.

Необхідно визначати також у воді кількість окислювальних та бромованих речовин, а також наявність хлоридів, формальдегіду та інших домішок. Основна маса домішок вимивається в перші дні експлуатації трубопроводу (протягом 1–2-х місяців), після чого цей процес уповільнюється.

У всіх випадках труби і сполучні деталі, які використовують для господарсько-питного водопостачання, повинні мати гігієнічні сертифікати Держкомсанепіднагляду.

Пластмасові труби мають високі діелектричні властивості. В процесі експлуатації пластмасові трубопроводи накопичують заряди статичної електрики, що може стати причиною пожеж і вибухів. Крім того, статична електрика несприятливо впливає на обслуговуючий персонал, це погіршує санітарно-гігієнічні умови праці.

Високий електричний опір матеріалу стінок полімерних виробів істотно впливає на швидкість формування подвійного електричного шару на межі розділу фаз.

Зі збільшенням швидкості транспортування рідини і діаметра трубопроводу різко зростає струм електризації.

Значне збільшення електризації потоків рідини в трубопроводах викликають дрібнодисперсні нерозчинні домішки. Якщо густина зарядів збільшиться настільки, що напруженість поля в трубі досягне електричної міцності даної рідини, відбудеться іскровий розряд. Напруженість електростатичного поля в зоні знаходження людини протягом робочого дня не повинна перевищувати $3 \cdot 10^4$ В/м, а при роботі не більше 2-х годин – $5 \cdot 10^4$ В/м. Для зниження статичної електрики труби необхідно заземляти, обробляти антистатиками, покривати антистатичними покриттями, збільшувати вологість повітря. Швидкість транспортування рідин по пластмасовому трубопроводу залежно від діаметра труби повинна бути такою: 0,2 м/с при діаметрі до 30 мм; до 0,4 м/с при діаметрі 30–77 мм; до 0,8 м/с при діаметрі 80 мм і вище.

Вода, побутові та зливові стоки в силу високої провідності не викликають утворення зарядів статичної електрики на пластмасових трубопроводах.

Всі матеріали розташовують в трубоелектростатичні ряди, використовуючи положення матеріалу в такому ряду, можна при експлуатації полімерних трубопроводів значно знизити або запобігти небажаній генерації електростатичних зарядів.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 7.1

Визначення пористості будівельного пінополімеру, гігроскопічності та водопоглинання полімерів

Реактиви: дистильована вода, зразки пінополімерів 40×50 мм, зразки полімерів (ПВХ, ПП, ПЕВТ, ПЕНТ) 10×10 см, зразки полімерів.

Обладнання: термошафа, вакуумшафа, терези аналітичні, підставка для стакана, стакан місткістю 250 мл, дріт-підвіска.

Методика роботи

Визначення пористості. Для визначення пористості зразки виробів з полімеру 40 × 50 мм висушують до постійної маси в термошафі при 100 °С, потім просочують їх водою під вакуумом протягом 30 хв або кип'ятять у склянці з водою, поки не витісниться з пор повітря, і охолоджують. Після цього зважують гідростатичним методом зразок у воді, потім зразок витирають фільтрувальним папером, видаляючи поверхневі краплі, і зважують в бюксі.

Пористість, що характеризує процентний вміст пор у матеріалі, розраховують за формулою, %,

$$P_o = (V - V_o) \cdot 100 / V = (m_3 - m_1) \cdot 100 / (m_3 - m_2),$$

де V_o – об'ємна маса проби; V – загальний об'єм проби; m_1 – маса сухого зразка, г; m_2 – маса зразка у воді, г; m_3 – маса зразка, просоченого водою, м.

Визначення гігроскопічності. Зразки 10 × 10 см висушують до постійної маси і зважують. Поміщають над водою в ексікатор, де підтримується 98 % відносна вологість повітря, витримують 4, 24, 48, 72 години і зважують, %,

$$W_r = (m_1 - m) \cdot 100 / m,$$

де m_1 – маса зразка після витримки в ексікаторі, г; m – маса сухого матеріалу, г.

Визначення водопоглинання. Зразок 10 × 10 см зважують і занурюють на 24 год в посудину з дистильованою водою. Виймають, злегка витирають фільтрувальним папером і зважують. Обчислюють масове і поверхневе водопоглинання ($W_{\text{мас}}$, $W_{\text{пов}}$), %,

$$W_{\text{мас}} = (m_1 - m) \cdot 100 / m,$$

де m_1 – маса зразка, насиченого водою, г; m – початкова маса, г.

$$W_{\text{пов}} = (m_1 - m) \cdot 1000 / F, \text{ мг/см}^2,$$

де F – площа поверхні, см².

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи не використовують шкідливі речовини, які можуть негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому робота виконується у звичайних умовах при дотриманні загальних правил безпеки.

Контрольні питання

1. Які властивості повинні мати будівельні полімерні матеріали, щоб забезпечити здоровий мікроклімат у житлових приміщеннях?
2. Які показники характеризують теплозахисні властивості полімерного матеріалу для будівництва?
3. Де у будівництві використовуються полімерні матеріали?
4. Який контроль необхідно проводити для пластмас, що використовуються у водопровідному будівництві?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення пористості полімеру, гігроскопічності та водопоглинання, виконати потрібні розрахунки.

8. ФІЗИКО-ГІГІЄНІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ОДЯГУ ІЗ СИНТЕТИЧНИХ ТКАНИН

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

До *гігієнічних* властивостей тканин належать повітро- і паропроникність, пористість, теплопровідність, гігроскопічність, водомісткість, вологість, капілярність, випаровуваність, електростатичні властивості, теплозахисні властивості та ін. [9].

Зразки тканин відрізають від 0,5 % загальної кількості шматків партії в будь-якому місці шматка тканини (але не від кінця) розміром не менше 0,5 м. Випробування проводять як на нових зразках тканин, витриманих на повітрі при 20 °С і відносній вологості 65 %, так і на зразках після певного терміну носіння і прання.

Повітропроникність – це кількість повітря, що проходить через зразок певної площі і при перепаді тиску в одиницю часу.

За допомогою спеціального пристрою типу витяжного вентилятора з обох боків зразка створюють певний перепад тиску, щоб повітря рухалося через зразок. Випробування проводять на точкових пробах в десяти різних місцях. Швидкість повітряного потоку визначається витратоміром.

Використовують прилади марок АТЛ-2 (FF-12), УПВ-2, ВПТМ-2.

Повітропроникність в $\text{дм}^3/\text{м}^2$ визначають за формулою:

$$Q = V_{\text{cp}}^e \cdot 10000 / S,$$

де V_{cp}^e – середня витрата повітря по одній точці поверхні зразка, $\text{дм}^3/\text{с}$; S – випробовувана площа зразка тканини, см^2 .

Максимальна водомісткість (вологоємність) – це здатність тканини вбирати воду при зануренні в неї зразка тканини на певний термін.

Зразок тканини розміром 50×60 мм зважують, занурюють на 2 години в дистильовану воду при 20 °С (об'єм води дорівнює десятикратному значенню маси зразка). Потім зразок виймають, промокають фільтрувальним папером і зважують. Потім знову занурюють на 22 години, виймають, промокають і зважують.

Розраховують *максимальну водомісткість* через 2 години і через 24 години:

$$B_2 = 100 \cdot (m_2 - m_0) / m_0, \%$$

$$B_{24} = 100 \cdot (m_{24} - m_0) / m_0, \%$$

Мінімальна водомісткість – це кількість води, що міститься в тканині після її намочання у воді протягом 24 годин, подальшого віджимання руками і просушування між аркушами фільтрувального паперу (по три шари паперу з кожного боку).

Вологість тканини визначається шляхом висушування зразка, що знаходиться на повітрі, до постійної маси в термошафі при температурі (105–110) °С. Розрахунок здійснюється аналогічно попередньому.

Гігроскопічність характеризує здатність тканини поглинати водяну пару з навколишнього середовища при 98%-й відносній вологості повітря. Зразки тканин витримують в ексикаторі з водою при 98%-й вологості протягом 4-х годин. Порівнюють масу зразків вологих і висушених. Розрахунок ведуть аналогічно попереднім.

Капілярність тканини визначається висотою (в см), на яку піднімається через 1 годину розчин еозину (2г на 1000 мл води). Для випробувань смужку тканини розміром 30 × 5 см одним кінцем прикріплюють до лапки штатива, а іншим кінцем опускають в чашку Петрі з розчином еозину, який має помаранчевий колір.

Паропроникність – це здатність тканини пропускати водяні пари з середовища з підвищеною вологістю повітря в середу з меншою вологістю.

Для випробувань кружечки тканини укріплюють за допомогою клею або замазки на краях бюксів діаметром 4–5 см, заповнених наполовину водою. Витримують бюкси з тканиною протягом доби в приміщенні при звичайних умовах, зважують і поміщають в ексикатор з сірчаною кислотою або хлористим кальцієм. Ексикатор поміщають в термошафу з температурою 34 °С і відносній вологості 60 %, витримують 24 години, зважують. Визначають кількість води, що випарувалася і проникла через тканину у вигляді водяної пари в розрахунку на одиницю площі 1 см² або 1 м² в одиницю часу 1 год або 1 с. Існують спеціальні прилади для визначення паропроникності (ISO 6179-89), наприклад марки ПШТ-1.

Коефіцієнт паропроникності B_h розраховують за формулою, мг/(м²·с),

$$B_h = A / (F \cdot T),$$

де A – зменшення маси води за час T , мг; F – площа матеріалу для дослідження, м²; H – відстань від поверхні до води, см.

При проведенні *фізіологічних* досліджень процесів теплообміну в осіб, що носять одяг із синтетичних матеріалів, критеріями *гігієнічної оцінки* одягу є такі складові підодяжного мікроклімату, як температура, вологість, вміст у повітрі вуглекислоти і летких речовин, а також фізіологічна реакція організму. *Фізіологічну реакцію організму* людини вивчають на 10 особах протягом одного сезону

для кожного виду одягу окремо. При цьому визначають *загальний тепловий комфорт* за п'ятибальною системою (жарко, тепло, добре, прохолодно, холодно), виявляють специфічну реакцію шкіри (поява сверблячки, висипки та ін.), наявність специфічного запаху та ін.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 8.1

Фізико-гігієнічні дослідження одягу із синтетичних волокон

Реактиви: дистильована вода, зразки тканин розміром не менше 0,5 м.

Випробування проводять як на нових зразках тканин, витриманих на повітрі при 20 °С і відносній вологості 65 %, так і на зразках після певного терміну носіння і прання, фільтрувальний папер, розчин еозину (2 г на 1000 мл води).

Обладнання: термошафа, терези аналітичні, стакани скляні місткістю 100, 250 см³, ексікатор, штатив з лапкою, чашка Петрі.

Методика роботи

Визначення водомісткості

Зразок тканини розміром 50 × 60 мм зважують, занурюють на 2 години в стакан з дистильованою водою при 20 °С (об'єм води дорівнює десятикратному значенню маси зразка). Потім зразок виймають, промокають фільтрувальним папером і зважують. Потім знову занурюють на 22 години, виймають, промокають і зважують.

Розраховують *максимальну водомісткість* через 2 години і через 24 години, %,

$$B_2 = 100 \cdot (m_2 - m_0) / m_0,$$

$$B_{24} = 100 \cdot (m_{24} - m_0) / m_0,$$

а також *мінімальну водомісткість* (кількість води, що міститься в тканині після її намочання у воді протягом 24 годин, подальшого віджимання руками і просушування між аркушами фільтрувального паперу (по три шари паперу з кожного боку), %,

$$B_{\text{мін}} = 100 \cdot (m_{\text{мін}} - m_0) / m_0,$$

де m_0 , m_2 , m_{24} , $m_{\text{мін}}$ – маса зразка тканини після занурення у воду відповідно на 2 год, 24 год та після віджимання і просушування між аркушами фільтрувального паперу.

Визначення вологості тканини

Вологість визначається шляхом висушування зразка, що знаходиться на повітрі, до постійної маси в термошафі при температурі (105–110) °С. Розрахунок здійснюється аналогічно попередньому.

Визначення гігроскопічності

Зразки тканин витримують в ексікаторі з водою при 98%-й вологості протягом 4-х годин. Порівнюють масу зразків вологих і висушених. Розрахунок ведуть аналогічно попереднім.

Визначення капілярності

Капілярність тканини визначається висотою (в см), на яку піднімається через 1 годину розчин еозину (2 г на 1000 мл води). Для випробувань смужку тканини розміром 30 × 5 см одним кінцем прикріплюють до лапки штатива, а іншим кінцем опускають в чашку Петрі з розчином еозину, який має помаранчевий колір. Через 1 год вимірюють *висоту* помаранчевого кольору смужки тканини.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даної лабораторної роботи не використовують шкідливі речовини, які можуть негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому робота виконується у звичайних умовах при дотриманні загальних правил безпеки.

Контрольні запитання

1. Якими гігієнічними властивостями характеризуються тканини для одягу?
2. Як визначаються повітро- і паропроникність, гігроскопічність, водомісткість, вологість тканин для одягу?
3. Як визначаються пористість, теплопровідність, капілярність, випаровуваність, електростатичні властивості тканин для одягу?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення водомісткості, вологості, гігроскопічності та капілярності тканин, виконати потрібні розрахунки.

9. САНІТАРНІ ПРАВИЛА І НОРМИ ПІД ЧАС ВИРОБНИЦТВА І ЕКСПЛУАТАЦІЇ ВИРОБІВ З ПОЛІМЕРІВ ДЛЯ ДІТЕЙ

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

На полімерні матеріали, що призначені для виготовлення іграшок, також як і для виготовлення виробів, що мають гігієнічне значення для функціонального стану терморегуляції і здоров'я дитини, а також виробів, що контактують з харчовими продуктами, лікарськими препаратами для дітей, засобів особистої гігієни дітей, виробів, що застосовуються в будівництві і побуті, розроблені спеціальні санітарні правила і норми згідно з Директивами Ради Європейського співтовариства 93/42 ЄЕС, 90/385 ЄЕС, 98/79ЄЕС.

Як вихідні полімерні матеріали, так і вироби з них, мають відповідати певним гігієнічним вимогам, для чого необхідно провести органолептичні і санітарно-хімічні дослідження [33–40].

Повітропроникність і гігроскопічність є основними фізико-механічними властивостями тканин (білизни, одягу), що визначають їх гігієнічне значення для функціонального стану терморегуляції і здоров'я дитини шляхом конвективного повітрообміну між організмом і навколишнім середовищем. Ці фактори обумовлюють вентилявання підодягового простору, забезпечуючи тепловий комфорт.

При аналізі дитячого одягу і взуття доцільне введення оцінки щодо напруженості електростатичного поля, міграції речовин у воду, стійкості до поту, нормованих речовин по середньодобовій ГДК для атмосферного повітря. Величина концентрації, наприклад, формальдегіду, мігруючого з тканин і одягу, не повинна перевищувати 5 мг/дм³ [41, 42].

На думку дослідників [33], тканини з показниками повітропроникності 44,5–68,5 дм³/м²·с слід вважати неприйнятними для виготовлення виробів білизняного асортименту для дітей раннього та молодшого ясельного віку, а вироби з бавовняних тканин з повітропроникністю 70,0 дм³/м²·с відповідають фізіологічному стану дітей. При цьому зберігається вентиляція підодягового простору, коливання шкірних температур забезпечують вологовіддачу в осінньо-зимовий період року.

Органолептичні дослідження іграшок включають визначення запаху як безпосередньо у іграшки, так і у водній витяжці (не більше 1 бала), визначення присмаку витяжки (не більше 1 бала), оцінку зовнішнього вигляду, характеру поверхневого шару (сухий, липкий, гладкий, шорсткий та ін.), наявність дефектів та ін.

Санітарно-хімічні дослідження включають визначення вмісту *важких металів* у витяжці (сурма, миш'як, барій, кадмій, хром, свинець, ртуть, селен), наявність інших хімічних речовин, визначення летких речовин, що виділяються у повітряне середовище, визначення стійкості захисного декоративного покриття до дії слини, поту, вологої обробки [40].

Водні витяжки готують витримкою іграшки в дистильованій воді при $S:V = 1:1 - 1:10$ при кімнатній температурі протягом 3–24-х годин або при кип'ятінні протягом 30 хв.

Для вивчення стійкості іграшки до дії слини і поту готують розчин, що імітує *слину*: $\text{NaHCO}_3 - 4,2$ г, $\text{NaCl} - 0,5$ г, $\text{K}_2\text{CO}_3 - 0,2$ г, дистильована вода – 1000 мл, і розчин, що імітує *поту*: $\text{NaCl} - 4,5$ г, $\text{KCl} - 0,3$ г, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,3$ г, $\text{NH}_4\text{Cl} - 0,4$ г, молочна кислота – 3,0 г, сечовина – 0,2 г, дистильована вода – 1000 мл.

Деталі музичних духових іграшок, що призначені для контакту з губами дітей, і брязкальця мають бути виготовлені із матеріалів, що легко дезинфікуються і не всмоктують вологу.

Стійкість до дії слини і поту оцінюється за допомогою смужок фільтрувального паперу довжиною 80 мм і шириною 15 мм, що насичують приготованими розчинами, що імітують піт і слину, а потім прикладають до зразка іграшки, зміцнюють за допомогою липкої стрічки і поміщають в ексікатор над водою. Ексікатор поміщають в термостат при 37°C і витримують 2 години. Потім смужки знімають, зразки оглядають і описують (зразки стійкі до слини, поту, нестійкі та ін.).

Стійкість до вологій обробки оцінюється шляхом миття іграшки в гарячій воді при 37°C нейтральним милом протягом трьох хвилин. Зовнішній вигляд іграшки при цьому не повинен змінитися.

З іграшок не мають виділятися мономери, пластифікатори, інгредієнти гум і продукти їх перетворення в концентраціях, що перевищують допустимі кількості міграції (ДКМ) для виробів, що контактують з харчовими продуктами.

Визначення залишкових мономерів та інших з'єднань у водних витяжках з іграшок здійснюється *спектрофотометричним* або *газохроматографічним* методами. Результати порівнюються з вимогами СанПин на іграшки. Наприклад, стиролу у витяжці має бути присутньо не більше $0,1$ мг/дм³, акрилонітрилу – не більше $0,5$ мг/дм³, вінілацетату – не більше $0,2$ мг/дм³, формальдегіду – не більше $0,01$ мг/дм³ і т. ін.

Виділення мономерів, пластифікаторів, інгредієнтів гум і продуктів їх перетворення визначають відповідно до санітарних норм допустимих кількостей міграції (ДКМ) хімічних речовин, що виділяються з полімерних та інших матеріалів, що контактують з харчовими продуктами, затвердженими Міністерством охорони здоров'я України.

При визначенні міграції хімічних речовин виходять з рецептури матеріалу.

Оцінюється також рівень звуку, видаваного іграшкою, за допомогою шумоміра.

Зразки іграшок, що призначені для дослідження, мають бути виготовлені за технологією, затвердженою для їх серійного виробництва, і представлені для досліджень не раніше, ніж через 10 днів, і не пізніше 30 днів після їх виготовлення.

При гігієнічному вивченні іграшок з нових видів матеріалів (що не вивчалися раніше) мають проводитися їх токсикологічні дослідження, які попереджують органолептичним і санітарно-хімічним дослідженням [43].

Умови приготування витяжок із зразків, необхідних для проведення токсикологічних досліджень, мають бути аналогічними умовам для проведення санітарно-хімічних досліджень.

Згідно з гігієнічними вимогами полімери, які призначені для виготовлення виробів, що контактують з харчовими продуктами, питною водою, косметичними і лікарськими препаратами, а також для виготовлення іграшок, внутрішнього облицювання та деталей холодильників, не повинні надавати водопровідній воді стороннього запаху і присмаку, вищого за 1 бал.

Крім того, концентрація мономерів та інших домішок у водній витяжці з таких полімерів має не перевищувати значень, вказаних в табл. 9.1 [40].

Таблиця 9.1 – Допустимий рівень шкідливих хімічних речовин, що можуть виділятися з полімерів, які використовуються для виготовлення іграшок

Речовина / полімер	Допустимий рівень шкідливих хімічних речовин в водній витяжці, мг/л
1	2
Формальдегід / поліетилен, поліпропілен та інші полімери	0,01
Гідропероксид ізопропілбензолу / поліолефіни	0,5
Ti ⁴⁺ / поліпропілен, поліетилен низького тиску	4,0
Вінілацетат / кополімери етилену з вінілацетатом, полівінілацетат	0,2
Стирол, α-метилстирол / полімери та кополімери стиролу	0,1
Акрилонітрил / кополімери стиролу акрилонітрилом і метилметакрилатом	0,05
Метилметакрилат / кополімери стиролу з акрилонітрилом і метилметакрилатом, поліакрилати	0,01
Метилакрилат / поліакрилати	0,02
Бутилакрилат / поліакрилати	0,01
Акрилова кислота / поліакрилати	0,5
Метакрилова кислота / поліакрилати	1,0

Закінчення табл. 9.1

1	2
Аміак / кополімери стиролу з акрилонітрилом і метилметакрилатом, поліакрилонітрил, поліуретани	2,0
Ацетон / лакофарбові матеріали	2,0
Бутилацетат / лакофарбові матеріали	0,3
Ізопропіловий спирт / поліолефіни	0,25
Терефталева кислота / поліетилентерефталат	0,5
Етиленгліколь / поліетилентерефталат	1,0
Капролактамі/поліамід 6	1,0
Гексаметилендіамін / поліамід 6,6	0,01
Метанол / процес деструкції низки полімерів	1,0
Дибутиллауратолово / кремнійорганічні полімери	0,01
Дибутилфталат, діоктиладипінат / полівінілхлорид	0,2
Діоктилфталат / полівінілхлорид	0,25
Дибутилсебацінат / полівінілхлорид	2,0

Для органолептичного методу використовують кип'ячену водопровідну воду; для санітарно-хімічного аналізу – дистильовану воду.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Лабораторна робота 9.1

Оцінка стійкості полімерних іграшок до дії слини і поту

Реактиви: випробувальний розчин №1, що імітує слину (в грамах): бікарбонат натрію (NaHCO_3) – 4,2; хлорид натрію (NaCl) – 0,5; карбонат калію (K_2CO_3) – 0,2; дистильована вода – 1000,0 мл; випробувальний розчин № 2, що імітує піт (в грамах): хлорид натрію (NaCl) – 4,5; хлорид калію (KCl) – 0,3; сульфат натрію (Na_2SO_4) – 0,3; хлорид амонію (NH_4Cl) – 0,4; молочна кислота ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) 80%-ва – 3,0; сечовина ($\text{CO}(\text{H}_2)_2$) – 0,2; дистильована вода – 1000,0 мл.

Обладнання: термостат; ексікатор – 19 см, 25 см³; фільтрувальний папір для якісного аналізу середньої щільності; липка стрічка, безбарвна, самоклеюча, шириною 12 мм; зразки іграшок.

Методика роботи

З фільтрувального паперу вирізають смужки шириною 15 мм і довжиною 80 мм. Частина цих смужок насичується випробувальним розчином № 1, інша – випробувальним розчином № 2.

Насичені розчином фільтрувальні смужки накладаються на випробуваний зразок або поруч, або на відстані один від одного не менше 10 мм, або одна смужка на одну пробу, інша – на іншу. Смужки на зразку прикріплюються липкою стрічкою таким чином, щоб між зразком і насиченою фільтрувальною смужкою був тісний контакт. Для цього липка стрічка повинна покривати не тільки всю довжину фільтрувальної смужки, а й виходити за її межі з обох боків не менше, ніж на 10 мм.

Якщо випробувальні зразки великі, то ці дослідження можна проводити на шматочках, вирізаних з даних зразків.

Якщо вироби невеликі, наприклад, фігурні брязкальця, намиста і т. ін., то вони мають бути добре загорнуті у фільтрувальний папір, насичений випробувальним розчином (окремо № 1 та № 2).

Підготовлені проби помістити в ексікатор над водою (кімнатної температури), який знаходиться в термостаті з температурою 37 ± 2 °С. Час експозиції – 2 год.

Після закінчення терміну (2 год) випробувальні зразки виймаються з ексікатора, фільтрувальні смужки по черзі знімаються з випробовуваних зразків і перевіряються на наявність забарвлення, результати записуються.

Якщо фільтрувальні смужки не пофарбовані, результат записується в такий спосіб: «забарвлення стійке до слини» або «забарвлення стійке до поту», або «забарвлення стійке до слини і поту».

При негативних результатах (коли одна або обидві смужки пофарбовані) записується або «забарвлення нестійке до слини», або «забарвлення нестійке до поту», або «забарвлення нестійке до слини і поту».

Лабораторна робота 9.2

Органолептичний аналіз водних витяжок з полімерних іграшок

9.2.1. Отримання водних витяжок з полімерних іграшок

Реактиви: вода дистильована.

Обладнання: термошафа, термометр, скляна ємність, яка герметично закривається, зразки іграшок.

Методика роботи

Зразки полімерних іграшок подрібнюють на шматочки розміром 1×1 см і поміщають в скляну ємність з притертою пробкою, заливають дистильованою водою, герметично закривають і витримують протягом 3-х год при температурі

37 °С. Кількість води необхідно налити з розрахунку із співвідношення маси іграшки до об'єму води 1 : 10.

9.2.2. Визначення запаху та присмаку витяжок з полімерних іграшок (див. лабораторну роботу 2.1)

Органолептичні дослідження іграшок включають визначення *запаху* як безпосередньо у іграшки (рівень запаху іграшок для дітей віком до 1 року має бути не більше 1 бала, а для дітей віком старше 1 року – не більше 2 балів), так і у водній витяжці (не більше 1 бала), визначення *присмаку* витяжки (не більше 1 бала), оцінку *зовнішнього вигляду, характеру поверхневого шару* (сухий, липкий, гладкий, шорсткий та ін.), *наявність дефектів* та ін.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні даних лабораторних робіт не використовують шкідливі речовини, які можуть негативно впливати як при безпосередньому контакті зі шкірою людини, так і при вдиханні. Тому роботи виконуються у звичайних умовах при дотриманні загальних правил безпеки.

Контрольні запитання

1. Якими гігієнічними властивостями характеризуються іграшки?
2. Як визначають стійкість іграшок до дії слини і поту?
3. Які визначення включають органолептичні дослідження іграшок?
4. Які показники допустимих органолептичних досліджень іграшок мають бути?

ОФОРМЛЕННЯ РОБОТИ

У лабораторному журналі треба вказати тему та мету роботи, описати методику визначення стійкості іграшок до дії слини і поту, а також визначення їх запаху, описати результати досліджень.

Список джерел інформації

1. Гуричева З.С. Санитарно-химический анализ пластмасс / З.С. Гуричева, Л.И. Петрова, Л.В. Сухарева и др. – Ленинград : Химия, 1977. – 270 с.
2. Инструкция по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, № 880-71.
3. Гігієнічні вимоги до термінів придатності та умов зберігання харчових продуктів. СанПН 2.3.2. 1324-03. – Москва : РИОР, 2003. – 18 с.
4. Методические указания по гигиеническому контролю за изделиями из синтетических материалов, предлагаемых для использования в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения. – Москва : ВНИИГИНТОКС, 1981. МУ2349-81.
5. Общие методические указания к токсиколого-гигиенической оценке полимерных материалов и изделий на их основе для медицины. – Москва : 1987.
6. Санитарно-химические методы исследования полимеризационных пластмасс / под ред. С.Л. Данишевского, З.Г. Гуричевой. – Ленинград : Химия, 1969. – 128 с.
7. ТУУ6-00151644134-2001.
8. Перегуд Е.А. Санитарная химия полимеров / Е.А. Перегуд. – Ленинград : Химия, 1967. – 379 с.
9. Станкевич К.И. Методы гигиенических исследований полимеров / К.И. Станкевич, В.О. Шефтель. – Киев : Здоровье, 1969. – 271 с.
10. Коренман И.М. Константы распределения органических веществ между двумя жидкими фазами / И.М. Коренман. – Горький : ГГУ, 1975–1979. – Вып. 1–5. – 387 с.
11. Кравченко Т.И. Современное состояние санитарно-химических исследований миграции химических соединений из полимерных материалов на перспективы их развития / Т.И. Кравченко // Матеріали науково-практичної конференції з міжнародною участю «Актуальні питання токсикології та гігієни застосування полімерних матеріалів, проблеми «хворого» житла». – Київ, 2003. – С. 361–365.
12. Симонов В.А. Анализ воздушной среды при переработке полимерных материалов / В.А. Симонов, Е.В. Нехорошева., Н.А. Заворовская. – Ленинград : Химия, 1988. – 224 с.
13. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – Москва : Химия, 1984. – 448 с.
14. Калинин В.Ю. Токсикология и санитарная химия полиолефинов / В.Ю. Калинин, Л.В. Сухарева // Обзорная информация. Серия «Полимеризационные пластмассы». – Москва : НИИТЭХИМ, 1981. – 23 с.

15. Токсикология высокомолекулярных материалов и химического сырья для их синтеза / под ред. С.Л. Данишевского. – Ленинград : Химия, 1966. – 357 с.
16. Харченко Т.Ф. Сучасний стан, проблеми токсиколого-гігієнічної оцінки матеріалів та виробів медичного призначення / Т.Ф. Харченко, В.М. Левицька, С.С. Ісаєва // Актуальні питання токсикології та гігієни застосування полімерних матеріалів, проблеми «хворого» житла : матер. Міжнар. наук.-практ. конфер. з міжнародною участю. – Київ, 2003. – С. 378–379.
17. Станкевич В.В. Токсикология и гигиена применения полимерных материалов в пищевой промышленности / под ред. В.Е. Ковшило. – Москва : Медицина, 1980. – 240 с.
18. Лаппо В.Г. В сб. : Методологические и методические вопросы гигиены и токсикологии полимерных материалов и изделий медицинского назначения. Научный обзор / В.Г. Лаппо и др. – Москва : ВНИИМТИ, 1982. – С. 25.
19. Сборник руководящих методических материалов по токсико-гигиеническим исследованиям полимерных материалов и изделий на их основе медицинского назначения. – Москва : Минздрав, 1987. – 85 с.
20. Лаппо В.Г. В сб. : Гигиеническая оценка медицинских полимерных материалов и изделий различного назначения. Научный обзор / В.Г. Лаппо, Т.В. Селаври, В.И. Тимохина. – Москва : ВНИИМТИ, 1983. – С. 7.
21. Альтернативные методы исследований (экспресс-методы) для токсиколого-гигиенической оценки материалов, изделий и объектов окружающей среды : метод. пособие. – Москва : 1999. – С. 79–89.
22. Станкевич К.И. Справочник по гигиене применения полимеров / К.И. Станкевич, В.Е. Ковшило, О.И. Волощенко и др. – Киев : Здоров'я, 1984. – 192 с.
23. Шефтель В.О. Полимерные материалы. Токсикологические свойства : справ. / В.О. Шефтель. – Ленинград : Химия, 1982. – 232 с.
24. Справочник по пластическим массам. – Т. 2 / под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. – Москва : Химия, 1975. – 568 с.
25. Воробьев А. Фенолоформальдегидные смолы // Компоненты и технологии. – № 7. – 2003. – С. 176–179.
26. ISO 10993-1:2018 «Біологічна оцінка медичних виробів».
27. ДСТУ 3627-97. Вироби медичні. Розроблення і запровадження у виробництво. Основні положення.
28. Загидуллина Г.З. Фотоэлектроколориметрическое определение содержания уксусной кислоты / Г.З. Загидуллина, Н.В. Юнникова, Г.Г. Мельниченко // Известия Вузов. Пищевая технология. – № 1–3. – 1989. – С. 230.
29. Методические указания по фотометрическому измерению концентрации уксусной кислоты в воздухе рабочей зоны. № 4592-88.
30. ISO 846:2019.

31. Кузьмінов Б.П. Особливості гігієнічної оцінки небезпеки використання полімерних матеріалів у різних галузях промисловості / Б.П. Кузьмінов, О.І. Галушка, В.А. Туркіна, Т.С. Зозуляк // Актуальні питання токсикології та гігієни застосування полімерних матеріалів, проблеми «хворого» житла : матер. Міжнар. наук.-практ. конфер. з міжнародною участю. – Київ, 2003. – С. 351–353.
32. Ромейко В.С. Проектирование пластмассовых трубопроводов : справ. материалы / под ред. В.С. Ромейко. – М.: ВНИИМП, 2002.–134 с.
33. Крюкова А.А. Актуализация и разработка требований гигиенической безопасности к детской одежде / А.А. Крюкова, А.М. Давыдок, А.А. Малахова // Актуальні питання токсикології та гігієни застосування полімерних матеріалів, проблеми «хворого» житла : матер. Міжнар. наук.-практ. конфер. з міжнародною участю. – Київ, 2003. – С. 365–367.
34. Результати розробки «Державних санітарних правил і норм безпеки засобів особистої гігієни для здоров'я дітей та дорослих» / Б.П. Кузьмінов, Н.С. Полька, О.І. Галушка та ін. // Гігієна населених місць. – Київ, 2004. – Вип. 43. – С. 525–530.
35. Зозуляк Т.С. Методика определения содержания полиакрилата натрия в водных вытяжках / Т.С. Зозуляк // Гигиена и санитария, 2005. – № 1. – С. 69–70.
36. Харченко Т.Ф. Потенційні ризики для здоров'я дитини при застосуванні підгузників / Т.Ф. Харченко, В.М. Левицька, С.С. Ісаєва та ін. // Сучасні проблеми токсикології, харчові та хімічні безпеки., 2014. – № 3, 4. – С. 58–62.
37. Зозуляк Т.С. Токсиколого-гігієнічна оцінка одноразових дитячих підгузників / Т.С. Зозуляк // Медичні перспективи. – 2002. – Т. 2. – С. 121–124.
38. Зозуляк Т.С. Суперсорбент поліакрилат натрію – джерело міграції низькомолекулярних фракцій / Т.С. Зозуляк // Довкілля та здоров'я. – 2003. – № 4. – С. 37–38.
39. Кузьмінов Б.П. До питань гігієнічної оцінки одноразових засобів особистої гігієни / Б.П. Кузьмінов, О.І. Галушка, Т.С. Зозуляк та ін. // Довкілля та здоров'я. – 2002. – № 3. – С. 60–62.
40. СанПин 2.4.7.007-93. (Санитарные правила и нормы). «Производство и реализация игр и игрушек».
41. Чубирко М.И. Гигиенические подходы к оценке детской продукции / М.И. Чубирко, Т.А. Попова, О.А. Фуфаева, Г.Н. Басова // Актуальні питання токсикології та гігієни застосування полімерних матеріалів, проблеми «хворого» житла : матер. Міжнар. наук.-практ. конфер. з міжнародною участю. – Київ, 2003. – С. 358.
42. СанПин 4.4.002-97. Показатели безопасности товаров детского ассортимента при проведении гигиенической сертификации.
43. Инструкция по токсикологической оценке полимерных материалов, применяемых в пищевой промышленности. № 2395-81. – Москва, 1984. – С. 17.

Навчальне видання

АВРАМЕНКО Віталій Леонідович
ПІДГОРНА Лідія Пилипівна
ЧЕРКАШИНА Ганна Миколаївна

ПРАКТИКУМ
З САНІТАРНО-ХІМІЧНИХ
ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНО-ГІГІЄНИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ПОЛІМЕРНИХ ТА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

для студентів хіміко-технологічних спеціальностей
вищих навчальних закладів

Відповідальний за випуск *проф. Авраменко В. Л.*

Редактори *М. П. Єфремова, О. І. Штильова*

План 2020 р., поз. 106.

Підп. до друку 24.12.2020 р.