
Изменение № 2* ГОСТ 22648—77 Пластмассы. Методы определения гигиенических показателей

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 04.12.87 № 4382

Дата введения 1988—07—01

Под наименованием стандарта указать код: ОКСТУ 2209.

Пункт 1.4. Заменить ссылку: ГОСТ 6371—73 на ГОСТ 25336—82;
дополнить абзацем: «Для каждого испытания в идентичных с опытом условиях готовят контрольную пробу — воду или воздух без образцов».

Пункт 1.5.1. Третий абзац после слова «выдерживают» дополнить словами: «при указанной температуре».

Пункт 1.6. Наименование изложить в новой редакции:

«1.6. Приготовление вытяжек из полистирольных пластмасс и сополимеров стирола»;

заменить ссылку: ГОСТ 10394—72 на ГОСТ 25336—82.

Пункты 1.8.1; 3.9.1; 3.9.3.2; 3.9.3.3; 3.9.4. Заменить слово: «фторион» на «фтор-ион».

Пункт 2.2. Заменить ссылку: ГОСТ 10394—72 на ГОСТ 25336—82.

Пункт 3.1.2. Второй абзац изложить в новой редакции:

«Стирол по ГОСТ 10003—90, свободный от полимера. При добавлении к 1 см³ стирола 5 см³ этилового спирта (ГОСТ 18300—87) не должно наблюдаться помутнения раствора»;

чертеж 1. Подрисуночный текст. Заменить ссылки: ГОСТ 9425—71 и ГОСТ 9499—70 на ГОСТ 25336—82.

Пункт 3.1.3. Первый абзац после слов «в цилиндрических» дополнить словами: «или прямоугольных»;

* Текст изменения не был опубликован в ИУС № 2—88 из-за большого объема. Изменение выпускалось в 1988 г. отдельным изданием.

По просьбам предприятий публикуем текст изменения № 2.

(Продолжение см. с. 80)

дополнить абзацами (после первого).

«Оптическую плотность контрольных (D_k) и рабочих (D_p) проб измеряют по отношению к свежей дистиллированной воде. Расхождение между значениями оптической плотности параллельных контрольных дистиллятов не должно превышать 0,01.

Путем вычитания из среднего значения показателя оптической плотности дистиллята рабочих проб (D_p) аналогичного показателя контрольных (D_k) находят значение истинной оптической плотности (D):

$$D = D_p - D_k.$$

После каждого измерения кюветы ополаскивают дистиллированной водой».

Пункты 3.2.2, 3.3.2. Заменить ссылку: ГОСТ 18300—72 на ГОСТ 18300—87.

Пункты 3.2.2 (первый абзац), 3.3.2 (второй абзац) изложить в новой редакции: «Стирол по ГОСТ 10003—90, проверенный, как указано в п. 3.1.2, на отсутствие полимера».

Пункт 3.4 изложить в новой редакции:

«3.4. Газохроматографический метод определения стирола, нитрила акриловой кислоты, метилового эфира метакриловой кислоты, этилбензола и других неполимеризующихся примесей в воде, контактировавшей с полистирольными пластиками».

Пункты 3.4.1—3.4.4 изложить в новой редакции:

«3.4.1. *Сущность метода*

Метод заключается в термостатировании 10 см³ дистиллированной воды, бывшей в непосредственном или опосредованном контакте с образцами полистирольного пластика, в стеклянной герметично закрытой емкости до установления равновесия между жидкой и газовой фазами с последующим газохроматографическим анализом паровой фазы.

Предел обнаружения этилбензола в водных вытяжках — 0,001 мг/дм³, стирола, акрилонитрила и метилметакрилата — 0,002 мг/дм³.

Относительная ошибка определения не должна превышать 15 %.

3.4.2. *Реактивы, посуда и приборы*

(Продолжение см. с. 81)

Стирол по ГОСТ 10003—90.

Этилбензол технический по ГОСТ 9385—77.

Нитрил акриловой кислоты технический по ГОСТ 11097—86.

Эфир метиловый метакриловой кислоты по ГОСТ 20370—74.

Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300—87 перегнан-ный.

Стандартный раствор стирола (этилбензола) в этаноле концентрации от 0,3 до 0,5 мг/см³. Для его приготовления в пикнометр вместимостью 25 см³ вносят 10—15 см³ перегнанного этанола и взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака. После добавления 8—14 мм³ стирола (этилбензола) пикнометр вновь взвешивают и доводят объем раствора до метки этанолом. Концентрацию вещества в растворе находят путем деления разности результатов двух взвешиваний на объем пикнометра.

Стандартный раствор акрилонитрила (метилметакрилата) в воде концентрации от 0,3 до 0,5 мг/см³; готовят аналогично.

Твердый носитель диатомитовый, динохром-Н, или другие подходящие носители с частицами размером от 0,20 до 0,315 мм.

Неподвижная фаза — полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), ч. д. а. или полиэтиленгликольсукцинат (ПЭГС), ч. д. а.

Аргон по ГОСТ 10157—79, газообразный, высшего сорта или азот по ГОСТ 9293—74, газообразный.

Воздух сжатый по ГОСТ 17433—80.

Водород технический по ГОСТ 3022—80 марки А или марки Б.

Шприцы медицинские типа «Рекорд» вместимостью 5 и 10 см³ и микрошприцы МШ-1 и МШ-10 вместимостью 1 и 10 мм³.

Склянки вместимостью 40 см³, закрывающиеся навинчивающейся крышкой, в которой просверлено отверстие для взятия проб шприцем. Для уплотнения в крышку вставляют прокладку из инертной термостойкой резины на основе силиконового каучука марки СКТ. Под резиновую прокладку помещают снизу фторопластовую пленку либо алюминиевую фольгу для предотвращения процессов сорбции-десорбции между резиной и испытуемой пробой и снижения «фона».

Ультратермостат, обеспечивающий нагрев до температуры 200 °С.

Водяная баня с контактным термометром или термостат колонок хроматографа.

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (Цвет-102, Цвет-110 и т. п.).

Ткани фильтровальные из стеклянных крученых комплексных нитей по ГОСТ 10146—74.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

3.4.3. Подготовка насадки для колонки хроматографа

Твердый носитель высушивают в термостате при температуре (200±2) °С в течение 1,5—2,0 ч, после чего его пропитывают ПЭГА или ПЭГС из расчета 15 г неподвижной фазы на 85 г твердого носителя. ПЭГА или ПЭГС растворяют в ацетоне, в полученный раствор помещают твердый носитель и оставляют на 1,0—1,5 ч. Растворитель берут в таком объеме, чтобы твердый носитель находился под слоем жидкости. После пропитки твердого носителя растворитель удаляют выпариванием.

(Продолжение см. с. 82)

риванием при температуре от 40 до 60 °С, периодически перемешивая насадку, или с помощью вакуума.

3.4.4. *Заполнение колонки хроматографа насадкой и вывод хроматографа на рабочий режим*

Приготовленной насадкой заполняют чистую и сухую колонку хроматографа, закрывают ее концы тампоном из стекловолокна и присоединяют к газовой линии хроматографа. Для стабилизации продувают ее инертным газом в течение 48 ч при температуре 150 °С, не соединяя колонку с детектором.

После продувки колонку соединяют с детектором, устанавливают рабочий режим хроматографа введением 0,1—0,5 мм³ различных растворителей (ацетона, этанола и т. п.) до получения стабильной нулевой линии».

Раздел 3 дополнить пунктом — 3.4.5:

«3.4.5. *Проведение анализа*

Перед проведением анализа лабораторную посуду тщательно моют с соблюдением требований, предъявляемых к микроанализу.

Медицинские шприцы разбирают, промывают проточной водой и 2—3 раза кипятят в свежих порциях дистиллированной воды.

Отбирают пипеткой 10 см³ дистиллированной воды, бывшей в непосредственном или опосредованном контакте с полистирольными образцами (усредненная проба), переносят в склянку вместимостью 40 см³ и плотно завинчивают ее крышкой, снабженной резиновой и фторопластовой или из алюминиевой фольги прокладками толщиной не более 2 мм.

Затем склянку помещают в ультратермостат и выдерживают в течение 15 мин при температуре (95±2) °С. Заранее подогретым шприцем типа «Рекорд» (для этого в промежутках между анализами шприц в разобранном виде кладут на ультратермостат или испаритель хроматографа) набирают 5 см³ воздуха и вводят в склянку.

Не вынимая иглы из склянки, отбирают 5 см³ паровоздушной смеси. Перед отбором каждой пробы баллон шприца 10-кратно прокачивают сначала воздухом, а затем 2-кратно анализируемым паром внутри склянки. После отбора пробы пара ее необходимо сразу ввести в испаритель хроматографа, не допуская конденсации на стенках шприца.

При хроматографировании используют металлическую колонку 3000×3 мм, заполненную твердым носителем с нанесенным на него ПЭГА или ПЭГС в качестве неподвижной фазы.

Хроматографирование проводят при следующих условиях:

температура:

колонки	95—100 °С
испарителя	150 °С

скорость потока:

газа-носителя аргона или азота	30 см ³ /мин
водорода	30 см ³ /мин
воздуха	300 см ³ /мин

скорость движения диаграммной ленты 4 мм/мин

чувствительность по шкале регистратора 10⁻¹¹ А

(Продолжение см. с. 83)

время удерживания:

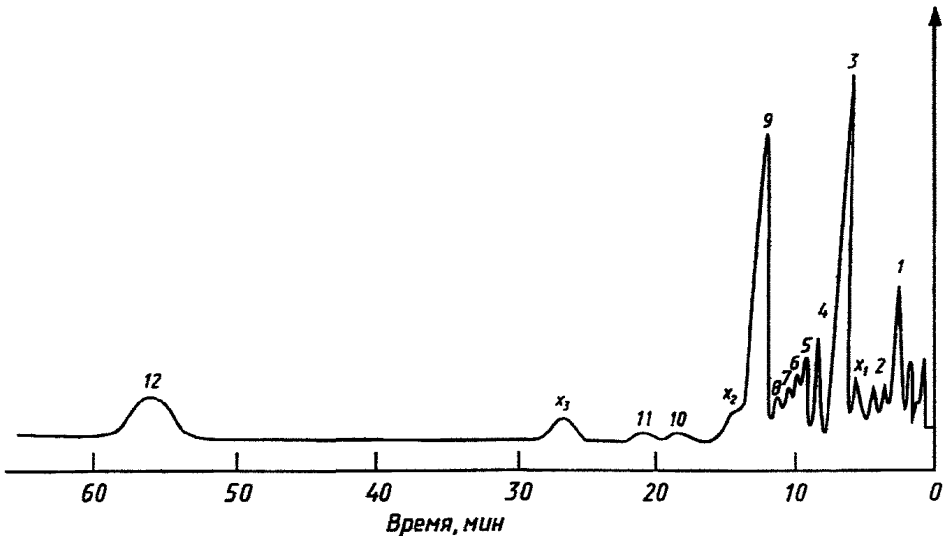
акрилонитрила	3 мин 40 с
метилметакрилата	4 мин 15 с
этилбензола	6 мин
стирола	13 мин

Допускается корректировка условий анализа при использовании различных видов хроматографов при условии полного разделения пиков компонентов смеси на хроматограммах (черт. 3, 4 и 5).

Аналогично проводят анализ контрольной дистиллированной воды, используя для этого чистый шприц.

Концентрацию стирола, акрилонитрила, метилметакрилата и этилбензола находят по градуировочным графикам. Для их построения в склянку вместимостью 40 см³ вносят 10 см³ дистиллированной воды и плотно завинчивают ее крышкой с прокладками. С помощью микрошприца МШ-1 и МШ-10 вводят в воду стандартный раствор соответствующего мономера или этилбензола в количествах 0,2; 0,6; 1,0; 3,0; 5,0 мм³, приблизительно соответствующих содержанию этих веществ в растворах от 0,005 до 0,150 мг/дм³. Перед дозированием каждого нового раствора микрошприц многократно промывают этим раствором. При вводе стандартного раствора стирола (этилбензола) в герметичную склянку конец иглы шприца МШ-1 или МШ-10 погружают в дистиллированную воду, медленно спуская поршень во избежание барботирования смеси, и тщательно перемешивают. Затем склянку помещают в ультратермостат и далее поступают так же, как описано выше.

Типовая хроматограмма разделения остаточных мономеров и примесей в водных вытяжках из полимеров стирола



1 — бензол; 2 — толуол; 3 — этилбензол; 4 — *n*-ксилол; 5 — *m*-ксилол; 6 — изопропилбензол; 7 — *o*-ксилол; 8 — *n*-пропилбензол; *n*-метилэтилбензол; *m*-этилтолуол; 9 — стирол; 10 — фенилацетилен; 11 — *α*-метилстирол; 12 — бензальдегид; *x*₁, *x*₂, *x*₃ — неидентифицированные компоненты

Черт. 3

(Продолжение см. с. 84)

При хроматографировании растворов с более высокими концентрациями анализируемых веществ регистратор чувствительности переключают на более низкую чувствительность.

Измерив высоты (H , мм) или площади (S , мм²) зарегистрированных детектором пиков стирола (акрилонитрила, метилметакрилата, этилбензола), строят градуировочные графики зависимости:

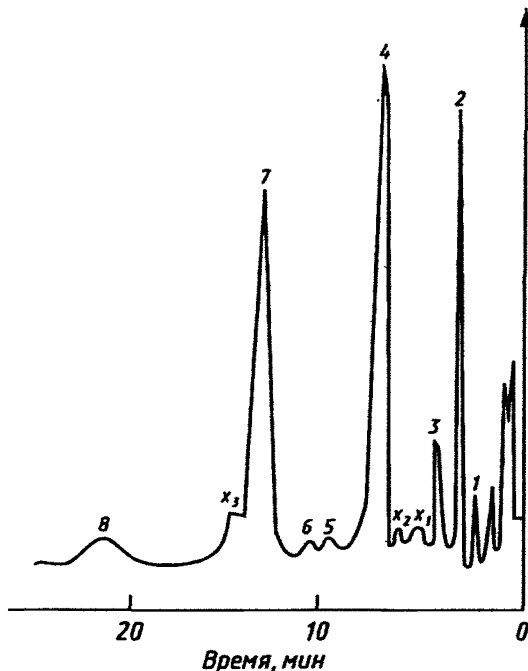
$$H=f(c) \text{ или } S=f(c),$$

где c — концентрация искомого вещества, мг/дм³.

При наличии в вытяжках из полистирольных пластиков других примесей для их определения строят градуировочные графики так, как описано выше. Порядок выхода компонентов на хроматограмме и время их удерживания должны соответствовать представленным на черт. 3 и 4.

Если в водных вытяжках одновременно присутствуют акрилонитрил и метилметакрилат (например, в случае тройных сополимеров стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом), то для лучшего разделения их пиков снижают температуру колонки до 70 °С, сохраняя все остальные параметры анализа. В этом случае время удерживания мономеров и примесей увеличивается (черт. 5).

Типовая хроматограмма разделения остаточных мономеров и примесей в водных вытяжках из сополимеров стирола с акрилонитрилом

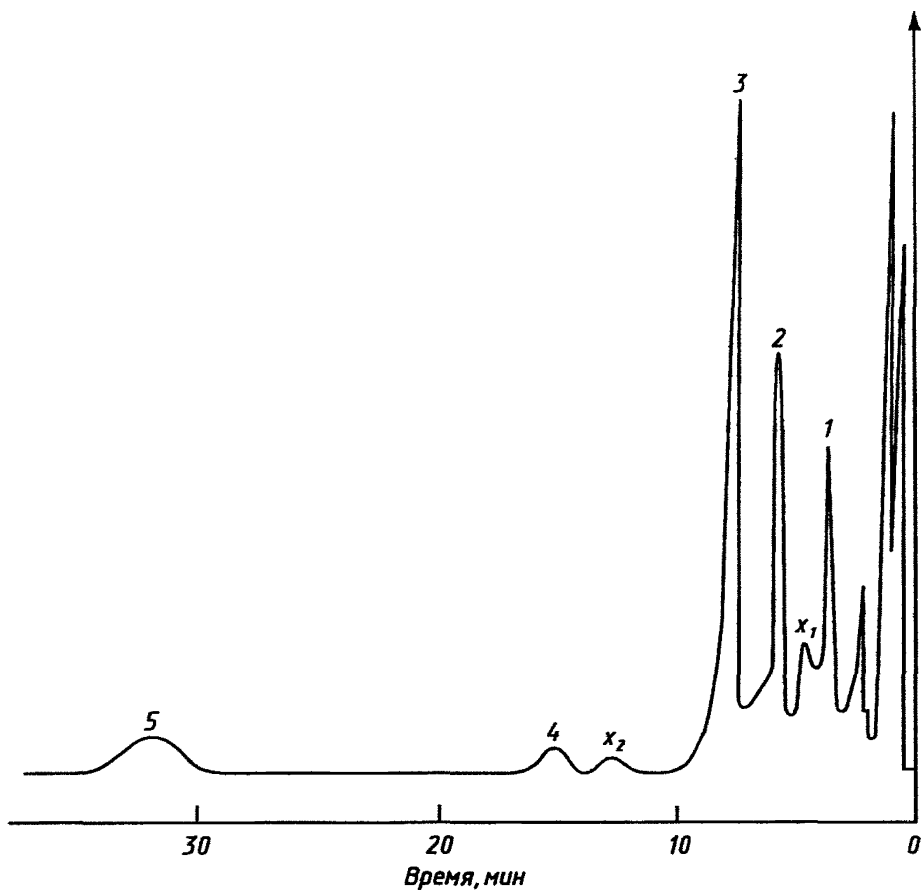


1 — бензол; 2 — акрилонитрил; 3 — толуол; 4 — этилбензол;
5 — м-ксилол; 6 — изопропилбензол; 7 — стирол; 8 — α-метилстирол; x_1 , x_2 , x_3 — неидентифицированные компоненты

Черт. 4

(Продолжение см. с. 85)

**Типовая хроматограмма разделения остаточных мономеров и примесей
в водных вытяжках из сополимеров стирола
с акрилонитрилом и метилметакрилатом**



1 — бензол; 2 — акрилонитрил; 3 — метилметакрилат; 4 — этилбензол; 5 — стирол;
 x_1, x_2 — неидентифицированные компоненты

Черт. 5

Пункт 3.5.2. Заменить ссылки: ГОСТ 10515—75 на ГОСТ 25336—82, ГОСТ 18300—72 на ГОСТ 18300—87.

Пункт 3.7.1 изложить в новой редакции:

«3.7.1. *Сущность метода*

Сущность метода заключается в способности солянокислого фенилгидразина образовывать с формальдегидом в присутствии окислителя окрашенный продукт.

(Продолжение см. с. 86)

Чувствительность метода — 0,1 мг/дм³.

Относительная погрешность определения — 10 %».

Пункт 3.7.2. Второй, третий абзацы изложить в новой редакции:

Раствор формалина 1%-ный, готовят в дистиллированной воде (раствор А). Количество формальдегида в нем определяют титрометрически: в колбу вместимостью 200 см³ вводят 1 см³ 1%-ного раствора формалина, приливают 10 см³ воды и добавляют из бюретки 10 см³ раствора йода. Затем по каплям добавляют раствор гидроокиси натрия до получения светло-желтого окрашивания. Оставляют на 10 мин в темноте, после чего оттитровывают раствором тиосульфата натрия с крахмалом (1 см³ 0,5%-ного раствора) в качестве индикатора.

В таких же условиях оттитровывают и контрольный раствор. Разность между объемами раствора тиосульфата натрия, пошедшего на контрольное титрование и титрование формалина, позволяет вычислить количество йода, пошедшего на окисление формальдегида»;

пятый— восьмой абзацы изложить в новой редакции:

«Рабочие растворы формальдегида в воде концентраций 0,01 мг/см³ и 0,001 мг/см³ (растворы Б₁ и Б₂); готовят соответствующим разбавлением основного раствора.

Пример. Концентрация формальдегида в растворе А равна 0,4 мг/см³. Для приготовления 500 см³ раствора концентрации 0,1 мг/см³ (раствор Б) следует взять

$$\frac{50 \cdot 1}{0,4} = 125 \text{ см}^3 \text{ оттитрованного раствора А.}$$

Из полученного раствора Б готовят перед испытанием рабочие растворы Б₁ и Б₂. Для этого 10 см³ и 1 см³ раствора Б разводят водой до 100 см³ в мерных колбах»;

девятый, десятый, одиннадцатый, тринадцатый, четырнадцатый абзацы изложить в новой редакции:

«Йод по ГОСТ 4159—79; 0,1 моль/дм³ раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой долей 10 %.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, 3 моль/дм³ раствор.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163—76, раствор с массовой долей 0,5 %.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 плотностью 1,84 г/см³»;

пятнадцатый абзац исключить;

дополнить абзацами:

«Спирт изопропиловый, х. ч.

Фенилгидразин солянокислый по ТУ 6—09—07—1688—89, раствор с массовой долей 5 %, свежеприготовленный, отфильтрованный. Калий железосинеродистый по ГОСТ 4206—75, раствор с массовой долей 1 % (устойчив в течение недели)».

Пункт 3.7.3 изложить в новой редакции:

«3.7.3. Проведение испытания

В пробирку отбирают 3 см³ водной вытяжки (пробирка пробы). Одновременно готовят шкалу, при этом масса формальдегида в пробирках со стандартными растворами должна быть 0; 0,0003; 0,0005; 0,0007; 0,001; 0,002 и 0,005 мг (пробирки шкалы). Объем в пробирках шкалы доводят дистиллированной водой до 3 см³.

(Продолжение см. с. 87)

В пробирки шкалы и проб приливают по 0,1 см³ концентрированной серной кислоты, по 2 см³ изопропилового спирта и по 0,2 см³ раствора солянокислого фенилгидразина. Содержимое пробирок после прибавления каждого реактива взбалтывают и оставляют на 15 мин. Затем добавляют 0,3 см³ раствора калия железосинеродистого, взбалтывают и снова оставляют на 15 мин. Добавляют 1 см³ раствора гидроокиси натрия, встряхивают и через 10 мин фотометрируют в кювете с толщиной слоя раствора 1 см при длине волны 520 нм.

Оптическую плотность контрольных ($D_{к_1}$) и рабочих ($D_{р_1}$) проб измеряют по отношению к свежей дистиллированной воде. Расхождение между значениями оптической плотности двух параллельных контрольных дистиллятов не должно превышать 0,01. Путем вычитания из среднего значения показателя оптической плотности рабочих проб значения аналогичного показателя контрольных находят истинное значение оптической плотности (D_1):

$$D_1 = D_{р_1} - D_{к_1},$$

где $D_{р_1}$ — среднее значение показателя оптической плотности рабочих проб;

$D_{к_1}$ — среднее значение показателя оптической плотности контрольных проб.

Для построения градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс — концентрацию формальдегида в пересчете на 1 дм³ выпяжки.

Пункт 3.8.1. Первый абзац изложить в новой редакции:

«Сущность метода заключается в способности солянокислого фенилгидразина в кислой среде образовывать окрашенные соединения. Чувствительность метода — 0,3 мг/м³».

Пункт 3.8.2. Заменить ссылку: ГОСТ 10238—74 на ГОСТ 25336—82.

(Продолжение см. с. 88)

Пункт 3.8.3 изложить в новой редакции:

«3.8.3. Проведение испытания

Исследуемый воздух (пятикратный объем) вытесняют из эксикатора воздушной струей со скоростью 0,3 дм³/мин в два поглотительных прибора, содержащих по 5 см³ воды. При применении поглотительных приборов с пористой стеклянной пластиной скорость отбора воздуха может быть увеличена до 1 дм³/мин.

В пробирку вносят 3 см³ испытуемого раствора. Дальнейшее определение проводят по п. 3.7.3.

Оптическую плотность измеряют так же, как описано в п. 3.7.3.

Для построения градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс — массу формальдегида в пробе в миллиграммах.

Пункт 3.9.1. Первый абзац. Заменить слово: «нейтрализация» на «минерализация».

Пункт 3.9.2. Заменить ссылку: ГОСТ 9499—70 на ГОСТ 25336—82.

Приложение дополнить пунктом — 2.1.3:

«2.1.3. Полимеры и сополимеры стирола, предназначенные для изготовления изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, питьевой водой, косметическими и лекарственными препаратами, а также для изготовления игрушек, внутренней облицовки и деталей холодильников, не должны придавать водопроводной воде постороннего запаха и привкуса выше 1 балла».

Пункт 4.1. Заменить слово: «ионафтора» на «иона фтора».

(ИУС № 6 1996 г.)