



УДК 543.544

Полифенилхиноксалин для концентрирования и газохроматографического определения низкомолекулярных органических соединений в полиакрилонитрильном волокне методом парового анализа

Хабаров В.Б.¹, Панина Л.И.², Чумичева О.А.³

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

²НИОКО "Биоэкомониторинг", Москва

³НИИ гигиены и охраны здоровья детей и подростков ФГБУ "НЦЗД" РАМН, Москва

Поступила в редакцию 31.01.2013 г.

Аннотация

Приведены результаты газохроматографического разделения и концентрирования на полифенилхиноксалине низкомолекулярных органических веществ, содержащихся в полиакрилонитрильном волокне и тканях на его основе, методом парового анализа. Приведены условия получения динамическим методом в азоте с помощью ампул из фторопласта градуировочных смесей акрилонитрила и диметилформамида.

Ключевые слова: газовая хроматография, паровый анализ, полифенилхиноксалин, ампула из фторопласта, полиакрилонитрильное волокно, акрилонитрил, диметилформамид.

The results of gas chromatographic separation and concentration on polyphenylchinoxalines low molecular weight organic substances contained in the polyacrylonitrilic fibers and fabrics based on it by headspace analysis are presented. The conditions of preparing by means of the dynamic method in nitrogen using Teflon vials with calibration mixtures of acrylonitrile and dimethylformamide are given.

Keywords: gas chromatography, headspace analysis, polyphenylchinoxalines, Teflon vial, polyacrylonitrile fiberacrylonitrile, dimethylformamide

Введение

В монографиях [1, 2] подробно рассмотрен газохроматографический анализ равновесной паровой пробы, включая методы ввода проб в аналитические колонки. В устройствах для парового анализа (ПФА) используют краны-дозаторы с дозирующими петлями объёмом 0.5-2.0 см³ для ввода проб в насадочные аналитические колонки.

В обзорах [3, 4] показано применение газохроматографического ПФА – дискретной и непрерывной газовой экстракции твёрдых полимеров для определения вредных летучих примесей и санитарно-гигиенических характеристик полимерных материалов.

Метод дискретной газовой экстракции твёрдых полимеров обладает рядом недостатков. Продолжительность установления равновесного распределения

примеси между полимером и газовой фазой достаточно велика. Чувствительность детектирования относительно невысока, так как определяется только часть содержащегося в образце летучего вещества [4].

В [5] описаны три типа устройств для ПФА с кранами-дозаторами и дозирующими петлями объёмом 2 и 5 см³ для определения летучих органических веществ в твёрдых полимерах при повышенной температуре и закономерности выделения органических веществ из полимеров изучали методом дискретной и непрерывной газовой экстракции.

В [6-7] описано устройство для ПФА с краном-дозатором и дозирующими петлями объёмом 15 и 20 см³ для газохроматографического определения летучих органических веществ, содержащихся в композиционных древесных материалах на основе карбамидо-, меламина- и фенолоформальдегидных смол при повышенной температуре и закономерности выделения формальдегида, метанола, метилаля и фенола из фанеры, древесностружечной плиты, шпона берёзы и карбамидоформальдегидной смолы изучали методом непрерывной и дискретной газовой экстракции [8-13].

Применение метода «выдувания – улавливания», основанного на исчерпывающем извлечении летучих соединений из полимерной матрицы, позволяет преодолеть указанные выше недостатки [4]. Метод заключается в следующем: пробу полимера помещают в камеру, через которую непрерывно пропускают поток газа (непрерывная газовая экстракция). Экстрагируемые газом летучие вещества концентрируют в патроне-концентраторе и методом термической десорбции сконцентрированные вещества вводят в аналитическую колонку газового хроматографа.

Хроматографический анализ в производственном контроле сложных продуктов и материалов, занимает одно из ведущих мест. Обеспечение нормального функционирования хроматографических приборов в существенной мере зависит, прежде всего, от наличия сорбентов для хроматографических колонок и патронов-концентраторов.

В газовой хроматографии (ГХ) широко применяются термостойкие пористые полимерные сорбенты для газохроматографического разделения и концентрирования микропримесей органических соединений из газовой и жидких сред [14-20].

При газохроматографическом анализе на колонке с ПФХ наблюдается хорошее разделение смеси формальдегид, метанол, вода, причём последовательность элюирования компонентов аналогична наблюдаемой на порпаке N [15, 23]. Аналитическую колонку из стекла с ПФХ использовали для газохроматографического определения формальдегида и метанола, выделяющихся из массива древесины сосны, берёзы, шпона берёзы, фанеры, древесностружечных и древесноволокнистых плит [7-13, 17, 24-25].

В [17] исследовали ПФХ для концентрирования органических веществ, выделяющихся при эксплуатации и производстве полимерных строительных материалов на основе поливинилхлорида, карбамидо-, меламина- и фенолоформальдегидных смол.

В [8, 12-13, 26-28] ПФХ использовали для концентрирования из газовых сред микропримесей органических веществ, в том числе выделяющихся из фанеры (из шпона берёзы, высушенного в паровой и газовой сушилках) в моделированных условиях эксплуатации, для ввода сконцентрированной пробы из патрона-концентратора с ПФХ в стеклянную капиллярную колонку (длиной 50 и 80 м,

внутренним диаметром 0,25 мм) с SE-30 и NaCl методом термической десорбции без криофокусирования пробы в капиллярной колонке.

При газохроматографическом определении органических веществ необходимо проводить градуировку детектора газового хроматографа. Для создания градуировочных смесей органических и неорганических веществ динамическим методом с применением фторопластовых ампул Ф-4МБ в России был разработан генератор газовых смесей «Микрогаз» [29, 30].

В [31] впервые разработан метод градуировки, основанный на диффузии газа через ампулу, изготовленную из фторированного сополимера этилена и пропилена (ФЭП-тефлон). Метод был разработан и использован для получения градуировочных смесей с известным содержанием диоксида серы, диоксида азота, пропана, бутана, пентана, диоксида углерода, некоторых фторуглеродов, пропилена, бутилена, бензола и других легких углеводородов. Внутренний диаметр диффузионных ампул составлял 1.5-4.5 мм, а толщина стенки 0.37-0.75 мм. Скорость диффузии газа через ампулу пропорциональна длине ампулы и является логарифмической функцией температуры. Градуировку ампулы осуществляли по потере её массы.

Скорость диффузии из проницаемой ампулы описывается законом диффузии Фика. Следовательно, растворимость газа в материале ампулы и коэффициент диффузии зависят от температуры. Ампулу необходимо термостатировать в течение всего процесса градуировки с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$, поскольку изменение температуры на 1°C приводит к изменению скорости диффузии почти на 10%. Учитывая, что скорость диффузии градуируемых веществ через стенки полимерных ампул остается постоянной в течение всего времени работы диффузионных ампул, этот метод является наилучшим из всех разработанных до сих пор динамических способов приготовления градуировочных смесей органических и неорганических веществ [31].

Цель исследования – применение полимерного сорбента полифенилхиноксалина для концентрирования и газохроматографического определения низкомолекулярных органических соединений, содержащихся в полиакрилонитрильном (ПАН) волокне и тканях на его основе методом парофазного анализа.

Эксперимент

В работе использовали оборудование и расходные материалы: газовый хроматограф «Модель 3700, исп.01» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), включённым в Госреестр (Россия); устройство для ввода проб органических веществ из патрона-концентратора в аналитическую колонку методом термической десорбции [17]; электрические печи из латуни, обеспечивающие температуру от 50 до 400°C с погрешностью $\pm 1.5^\circ\text{C}$, для десорбции органических веществ из патрона-концентратора и нагревания камеры с исследуемыми образцами ПАН-волокна и тканей на его основе; термостат суховоздушный марки ТС-2Ц-450М (ТС80), обеспечивающий температуру от 20 до $70^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ для термостатирования ячеек с акрилонитрилом и диметилформамидом (Россия); регуляторы расхода из комплекта газового хроматографа для создания потока азота через диффузионные ячейки с акрилонитрилом, диметилформамидом и в камерах с исследуемыми образцами; камеру из стекла объёмом 1.3 см^3 ($10 \times 0.4\text{ см}$) для газовой экстракции органических веществ из ПАН-волокна и тканей на его основе; камеру из боросиликатного стекла объёмом 300 см^3 (внутренним диаметром $46 \pm 2\text{ мм}$) со шлифом № 45 для

моделирования условий эксплуатации тканей, содержащих ПАН-волокно; ампулы фторопластовые Ф-4МБ (13x1.5 см) калиброванные (ТУ 95-766-80 [32]); стеклянные ячейки из боросиликатного стекла для термостатирования фторопластовых ампул с акрилонитрилом и диметилформамидом; полифенилхиноксалин (ПФХ), фр. 0.15-0.20 мм (ТУ 2641-001-1763949-94) [22]; колонку из боросиликатного стекла (2 м x 3 мм), заполненную ПФХ, фр. 0.15-0.20 мм; патрон-концентратор из нержавеющей стали (10x0.3 см), заполненный ПФХ, фр. 0.15-0.20 мм (вес 0.1257 г), закрепленный с двух сторон стекловатой, снабжён полый иглой; стекловолокно из стеклоткани (ГОСТ 10146-74); набор индивидуальных веществ: акрилонитрил(ч.), диметилформамид (х.ч.).

Устройство для введения проб органических веществ, сконцентрированных на сорбенте, в насадочную аналитическую колонку методом термической десорбции. Устройство [17] монтировали на газовом хроматографе. Устройство содержит два регулятора расхода в канале газа-носителя газового хроматографа и кран-переключатель потока. При вводе пробы органических веществ, сконцентрированных на ПФХ, из патрона-концентратора в аналитическую колонку – от первого регулятора расхода газ-носитель проходит через патрон-концентратор и вымывает пробу в испарительную камеру; от второго регулятора-расхода газ-носитель поступает в испаритель газового хроматографа и продувает объём между иглой патрона-концентратора и мембраной испарителя, и исключает размывание и сорбцию органических веществ на силиконовой мембране испарителя.

Динамический способ создания в азоте градуировочных смесей акрилонитрила и диметилформамида и градуировка ПИД газового хроматографа (табл. 4, рис. 2). Для создания динамическим методом в азоте градуировочных смесей акрилонитрила и диметилформамида использовали ампулы из фторопласта Ф-4МБ [32, 33]. В ампулы вводили по 8 см³ акрилонитрила и диметилформамида, запаивали и помещали в стеклянные ячейки при температуре 39.5 и 60 °С и через них от регулятора расхода подавали поток азот при расходе 10 см³/мин. Калибровку ампул с акрилонитрилом и диметилформамидом осуществляли по потере их массы в течение 30 суток.

К выходу диффузионных ячеек с акрилонитрилом и диметилформамидом присоединяли патрон-концентратор с ПФХ и прокачивали азот объёмом 5, 10, 15 и 20 см³. Из патрона-концентратора с ПФХ сконцентрированные акрилонитрил и диметилформамид вводили в аналитическую колонку методом термической десорбции с помощью устройства [17].

Условия анализа градуировочных смесей акрилонитрила и диметилформамида в азоте: колонка из стекла (2 м x 3 мм) с ПФХ, фр. 0.15-0.20 мм; патрон-концентратор из нержавеющей стали (10 x 0.3 см), заполненный ПФХ, фр. 0.15-0.20 мм (вес 0.1257 г); объёмная скорость газа-носителя азота: через патрон-концентратор 27 см³/мин; через канал испарителя, обеспечивающий поддув между иглой патрона-концентратора и мембраной испарителя 3 см³/мин; объёмная скорость: водорода 30 см³/мин, воздуха 300 см³/мин; температура: колонки 145 °С, испарителя 170 °С, ПИД 170 °С, десорбции 170 °С; время десорбции 10 мин; скорость диаграммной ленты 0,6 см/мин; шкала измерения – 2 x 10⁻¹¹–4 А.

Определение низкомолекулярных органических веществ в ПАН-волокне и тканях на его основе. Навеску ПАН-волокна 0.15 г или ткани 0.3 г помещали в камеру из стекла объёмом 1.3 см³. Вход камеры с образцом соединяли с регулятором расхода азота, а выход – с патроном-концентратором с ПФХ. Экстрагирование органических веществ из ПАН-волокна или ткани проводили в следующем режиме: 35 минут нагревали камеру с образцом при 100 °С, затем через неё прокачивали азот объёмом 60 см³ со скоростью 10 см³/мин. Органические вещества, экстрагируемые

азотом из образца ПАН-волокна или ткани, концентрировали на ПФХ и вводили из патрона-концентратора в аналитическую колонку методом термической десорбции с помощью устройства [17]. Условия анализа см. в разделе анализ градуировочных смесей акрилонитрила и диметилформамида в азоте. Количество газохроматографических анализов 11. Строили график зависимости логарифм ($\lg$) концентрации (C) акрилонитрила и диметилформамида, экстрагируемых азотом из ПАН-волокна или ткани при температуре 100 °С, от время газовой экстракции (t) (рис. 1) и по графику проводили количественный расчёт (см. табл. 5).

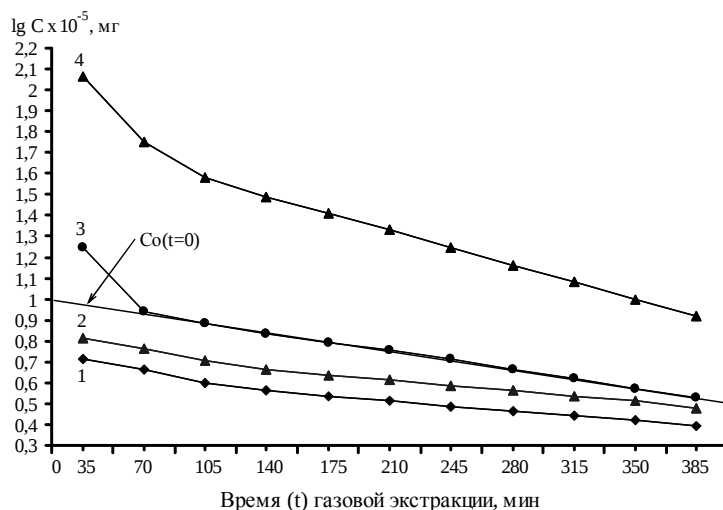


Рис. 1. Зависимость логарифма концентрации акрилонитрила и диметилформамида, выделяющихся из ПАН-волокна при температуре 100 °С, от время газовой экстракции: 1 – акрилонитрил из ПАН-волокна марки С, 2 – акрилонитрил из ПАН-волокна марки Д, 3 – акрилонитрил из ПАН-волокна марки С, содержащий сажу, 4 – диметилформамид из ПАН-волокна марки Д. Вес образца 0.15 г. Камера из стекла объёмом 1.3 см³. Экстрагировали 60 см³ азота органические вещества из ПАН-волокна, концентрировали на ПФХ и вводили из патрона-концентратора в аналитическую колонку методом термической десорбции

Санитарно-химическая оценка тканей, содержащих ПАН-волокно, в моделированных условиях эксплуатации (табл. 6). Для оценки риска для здоровья человека проводили санитарно-химическую оценку в моделированных условиях эксплуатации тканей, содержащих ПАН-волокно [34] и полученные результаты сравнивали с предельно-допустимыми концентрациями загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест (ПДК_{с.с.}) [35-37]. Параметры реальных условий эксплуатации одежды приведены в [38] и эти условия использовали для санитарно-химической оценки в моделированных условиях эксплуатации костюмных тканей, содержащих ПАН-волокно. Образцы ткани 10 x 30 см помещали в стеклянные камеры объёмом 300 см³ (насыщенность 1 м²/м³) при температуре 33°С и газообмене 0,7 объёма /ч. Условия анализа см. в разделе анализ градуировочных смесей акрилонитрила и диметилформамида в азоте.

Обсуждение результатов

Исследуемый полимерный сорбент ПФХ был предложен в качестве сорбента для ГХ [15, 22], физические свойства приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физические свойства полимерного сорбента¹ полифенилхинокалина

Сорбент	Удельная поверхность ² , м ² /г	Средний радиус пор ³ , Å	Объём пор ³ , см ³ /г	Насыпная масса, г/см ³	Температурный предел использования, °С
Полифенилхинокалин	50	3500	1.25	0.13	300

¹Синтезирован взаимодействием эквимолекулярных количеств 1,4-бис-(фенилглиоксалил)-бензола и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира в растворе хлороформа и высажен из раствора в форме регулярных частичек [15, 22]. ²Измерена методом тепловой десорбции азота при – 196 °С. ³Определён методом ртутной порометрии.

Из табл. 1 следует, что ПФХ относится к макропористым сорбентам. Измерение зависимости величины высоты, эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) от расхода газа-носителя гелия на колонке с ПФХ при температуре колонки 100-150 °С показало, что оптимальный расход газа-носителя составляет 20-40 см³/мин. Величина ВЭТТ при 150 °С составляет для ацетонитрила 5.5 мм, октиламина 4 мм, воды 3.5 мм. При этом характерно сохранение высокой эффективности в широком интервале скоростей 20-60 см³/мин, в отличие, например от полисорба-1, что говорит о возможности использования ПФХ для экспресс-анализа [15, 22].

ПФХ гидрофобен и вода на нём выходит быстро узким пиком. Это позволяет использовать сорбент для анализа водных разбавленных растворов и для определения примесей и микропримесей воды в различных системах [15, 22].

Быстрое элюирование воды и значительное удерживание полярных позволяет использовать ПФХ для концентрирования примесей из воздуха и сточных вод [15, 22-23].

Высокая термостойкость ПФХ расширяет область применения его в ГХ и позволяет разделять на нём органические соединения с числом атомов углерода до C₁₆, тогда как полимерные сорбенты типа порapak, полисорб-1 можно использовать для разделения соединений с числом атомов углерода до C₁₀ [15, 22]. ПФХ полифункционален и содержит пиразиновые кольца и атомы кислорода. ПФХ содержит атомы азота с неподелённой электронной парой и двойные связи, что обуславливает специфические свойства его поверхности. В связи с этим последовательность элюирования полярных веществ на ПФХ отличается от последовательности элюирования на полимерных сорбентах на основе сополимеров стирола и дивинилбензола (полисорб-1) (табл. 2) [15, 22]. Из табл. 2 видно, что на ПФХ ацетонитрил, ацетон, серный эфир выходят из колонки после пентана, тогда как на полисорбе-1 – до пентана, бензол – после циклогексана и т. д.

Селективные свойства ПФХ определяют высокие величины индексов удерживания полярных веществ. По величине индексов удерживания ПФХ приближается к полярным сорбентам типа порapak Т.

Сорбент может быть использован для разделения смесей полярных и ароматических соединений, простых и сложных эфиров, спиртов, альдегидов, кетонов, первичных, вторичных, третичных аминов, диаминов, амидов, нитрилов, смесей, содержащих аммиак, и для анализа водных сред [15, 22].

Для газохроматографического разделения и концентрирования низкомолекулярных органических веществ, содержащихся в ПАН-волокне марки С и Д и тканях на его основе, использовали аналитическую колонку из стекла (2 м x 3 мм) и патрон-концентратор (10 x 0.3 см), заполненные полимерным сорбентом ПФХ, фр. 0.15-0.20 мм

Для оценки сорбционной ёмкости ПФХ определяли удельные объёмы удерживания сорбатов при температуре 20 °С (табл. 3).

Таблица 2. Относительные времена удерживания некоторых веществ на полисорбе-1 и полифенил-хиноксалине (н-пентан принят за стандарт)

Вещество	Полисорб-1	ПФХ
Н-пентан	1.0	1.0
Вода	0.12	0.54
Метанол	0.19	0.68
Этанол	0.40	1.25
Ацетонитрил	0.60	1.70
Ацетон	0.70	1.54
Диэтиловый эфир	0.87	1.20
Н-гексан	2.30	2.04
Циклогексан	3.10	3.20
Бензол	2.90	5.70
Н-гептан	4.80	4.20

Таблица 3. Теплоты адсорбции (Q_a , кДж/моль) и удельные объёмы удерживания (V_g , см³/г) сорбатов на полимерном сорбенте полифенилхиноксалине при температуре 20 °С

№ п	Сорбаты	Т кипения, °С	Полифенилхиноксалин	
			Q_a	$V_g \times 10^3$
1	Акрилонитрил	77.3	130.63	79
2	Диметилформамид	153.0	-	344270

Из табл. 3 следует, что ПФХ имеет высокую сорбционную ёмкость для акрилонитрила и диметилформамида. Сорбционная ёмкость ПФХ позволяет концентрировать в патроне-концентраторе при комнатной температуре акрилонитрил и диметилформамид, выделяющиеся из ПАН-волокна и тканей на его основе в условиях парового анализа и выделяющиеся из тканей в моделированных условиях эксплуатации, значительные количества необходимые для последующего газохроматографического анализа и, таким образом, повысить чувствительность и точность анализа.

В [27] показано, что ПФХ имеет высокую сорбционную ёмкостью и теплоты адсорбции к ароматическим, предельным, непредельным углеводородам, спиртам, альдегидам, что связано с его химической природой, и является его важным достоинством. Быстрое элюирование воды и значительное удерживание полярных молекул позволяет использовать ПФХ для концентрирования примесей органических веществ из газовых сред.

Диффузионные ячейки с ампулами из фторопласта Ф-4МБ с акрилонитрилом и диметилформамидом при температуре 39.5 и 60 °С создают стабильные градуировочные смеси в потоке азота (табл. 4), которые использовали для градуировки ПИД газового хроматографа (рис. 2). Скорость диффузии акрилонитрила и диметилформамида через стенки ампул из фторопласта остается постоянной в течение всего времени работы диффузионных ячеек.

Градуировочные графики по акрилонитрилу и диметилформамиду в потоке азота, полученные с помощью ампул из фторопласта Ф-4МБ, линейны (рис. 2). Указанный выше методический подход градуировки детектора газового хроматографа – создание динамическим методом градуировочных смесей органических веществ, их концентрирование на полимерном сорбенте и

последующее введение в аналитическую колонку методом термической десорбции предусматривают ГОСТы [18, 19].

Таблица 4. Динамический метод создания с помощью ампул из фторопласта Ф-4МБ (13 x 1.5 см) градуировочных смесей акрилонитрила и диметилформамида в азоте

Определяемое вещество	Температура ячейки, °C	Потеря массы ампулы за 1 ч, мг x 10 ⁻⁵	Объёмная скорость азота через ячейку, см ³ /ч	Объём пробы, см ³	Сконцентрировано на ПФХ*, мг x 10 ⁻⁶
Акрилонитрил	39.5	4011.97	532.8	5-20	376.5-1506.0
Диметилформамид	60.0	5170.10	600.0	5-20	430.8-1723.4

*Рассчитывали по формуле: $C = [M \cdot V] : U$, где: C – количество акрилонитрила или диметилформамида сконцентрировано на ПФХ, мг; M – потеря массы фторопластовой ампулы с акрилонитрилом и диметилформамидом, мг/ч; U – объёмная скорость азота через ячейку, см³/ч; V – объём прокаченной пробы через патрон-концентратор с ПФХ градуировочной смеси акрилонитрила и диметилформамида в азоте, приведённый к нормальным условиям по формуле: $V = [P_1 \cdot T_2 \cdot V_1] : [T_1 + t] P_2$.

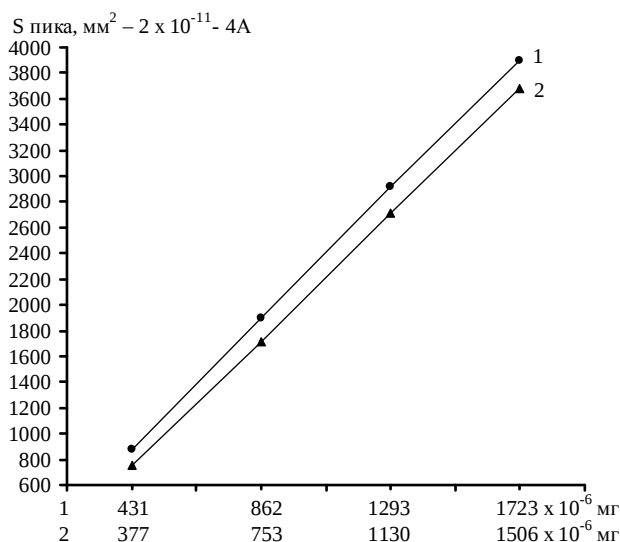


Рис. 2. Градуировочные графики диметилформамида (1) и акрилонитрила (2), полученные динамическим методом с помощью ампул из фторопласта Ф-4МБ. Условия анализа: колонка (2 м x 3 мм) и патрон-концентратор (10 x 0,3 см) с ПФХ, фр. 0.15-0.20 мм. Пробы акрилонитрила и диметилформамида из патрона-концентратора вводили в аналитическую колонку методом термической десорбции. Объёмная скорость азота через: патрон-концентратор 27 см³/мин; канал испарителя, обеспечивающий поддув между иглой патрона-концентратора и мембраной испарителя 3 см³/мин. Объёмная скорость: водорода 30 см³/мин, воздуха 300 см³/мин. Температура: колонки 145 °C, испарителя 170 °C, ПИД 170 °C, десорбции 170 °C, время десорбции 10 мин.

Выбор температуры для газовой экстракции органических веществ из ПАН-волокна показал, что при нагревании ПАН-волокна марок С и Д при температуре 120 °C и выше в течении 1.5 ч в азоте отмечается их термическая деструкция. Это согласуется с данными, которые приведены в монографии [39]. При температуре нагревания ПАН-волокна 100 °C в течении 1.5-3.0 ч не происходит термическая деструкция волокна, а также не отмечается деструкции натуральных волокон шерсти и хлопка.

Газовая экстракция органических веществ из ПАН-волокна и тканей на его основе при температуре 100 °C обеспечивает надёжное изменение ниспадающего

участка логарифма (lg) концентрации (C) акрилонитрила и диметилформамида от время газовой экстракции (t). Из графика (рис. 1) следует, что ниспадающие участки зависимости $lg C$ акрилонитрила и диметилформамида от t имеет прямолинейную зависимость и указывают на выделение акрилонитрила и диметилформамида из ПАН-волокна за счёт диффузии. Такой методический подход использовали в [7, 10–13] для определения содержания формальдегида, метанола, метилаля и фенола в фанере и в карбамидоформальдегидной смоле по графику зависимости $lg C$ от время газовой экстракции (t) при температуре 84 °С. Ниспадающие участки зависимости $lg C$ формальдегида, метанола, метилаля и фенола от t имеют прямолинейную зависимость. В табл. 5 приведено содержание акрилонитрила и диметилформамида в ПАН-волокне и тканях, содержащих ПАН-волокно.

Таблица 5. Результаты газохроматографического определения на полифенилхиноксалине акрилонитрила и диметилформамида в полиакрилонитрильном волокне и шерстяных костюмных тканях методом парового анализа при температуре 100 °С, мг/кг

№	Наименование ПАН-волокна и ткани	Концентрация, мг/кг	
		акрилонитрил	диметилформамид
1	ПАН-волокно марки Д белого цвета	0.40	4.1
2	ПАН-волокно марки С белого цвета	0.29	-
3	ПАН-волокно марки С белого цвета	0.32	-
4	ПАН-волокно марки С, содержащий сажу	0.60	-
5	Костюмная ткань, содержащая 60 % ПАН-волокна и 40 % шерсти	0.17	-
6	Костюмная ткань, содержащая 52 % ПАН-волокна и 48 % шерсти	0.12	-

Примечания: В ПАН-волокне марки С не содержится диметилформамида. Концентрацию веществ, выделяющихся из ПАН-волокна и тканей, за счёт диффузии рассчитывали по формуле: $C = [C_0 \cdot 1000] : M$, где: C – концентрация акрилонитрила и диметилформамида в образце, мг/кг массы; C_0 – концентрация акрилонитрила и диметилформамида, мг, получаемая линейной экстраполяцией ниспадающего участка $lg C_0$ от t газовой экстракции на ось абсцисс ($t = 0$) на рис. 1; M – вес образца, г.

При использовании ПФХ для концентрирования и газохроматографического определения акрилонитрила и диметилформамида в ПАН-волокне методом ПФА при температуре 100 °С, относительная погрешность измерений акрилонитрила $\pm 6.5\%$ и диметилформамида $\pm 5\%$ ($P = 0.95$, $n = 5$).

Сравнение результатов табл. 5 показывает, что ПАН-волокно марки С, содержащий сажу, содержит акрилонитрила больше в 2 раза по сравнению с ПАН-волокном марки С белого цвета. Это связано с тем, что для окрашивания ПАН-волокна (по массе) применяли сажу, которая является сорбентом по отношению к низкомолекулярным органическим соединениям. ПАН-волокно марки Д содержит диметилформамида в 10 раз больше по сравнению с акрилонитрилом. Содержание акрилонитрила в ПАН-волокне не превышает 1 мг/кг, что согласуется с данными, которые приведены в обзоре [40]. ПАН-волокно марки С, содержащий сажу, (рис. 3) выделяет 15, марки С–9, марки Д–11 органических веществ. Технические регламенты предусматривают определение акрилонитрила и диметилформамида, выделяющихся из тканей, содержащих ПАН-волокно [36, 37].

Хроматограмма органических веществ, выделяющихся из ПАН-волокна марки С (рис. 3) показывает, что условия газохроматографического парового анализа на полифенилхиноксалине являются оптимальными.

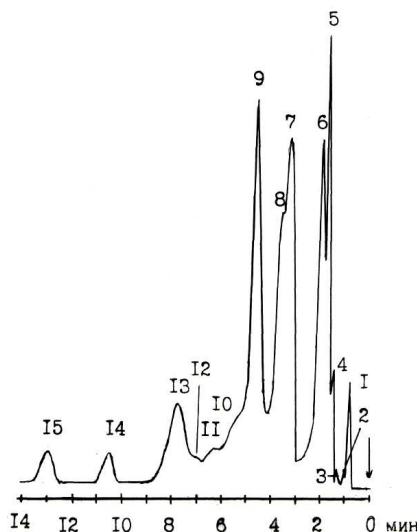


Рис. 3. Хроматограмма органических веществ, выделяющихся из ПАН-волокна марки С, содержащий сажу, при температуре 100 °С. 9 – акрилонитрил, 1-8 и 10-15 – не идентифицированы.

Органические вещества из ПАН-волокна экстрагировали 60 см³ азота, концентрировали на полифенилхиноксалине и пробу вводили в аналитическую колонку методом термической десорбции. Вес образца 0.15 г. Камера из стекла объемом 1.3 см³

Условия анализа: колонка (2 м x 3 мм) и патрон-концентратор (10 x 0,3 см) с полифенилхиноксалином, фр. 0.15-0.20 мм. Объемная скорость азота через: патрон-концентратор 27 см³/мин; канал испарителя, обеспечивающий поддув между иглой патрона-концентратора и мембраной испарителя 3 см³/мин. Объемная скорость: водорода 30 см³/мин, воздуха 300 см³/мин. Температура: колонки 145 °С, испарителя 170 °С, ПИД 170 °С, десорбции 170 °С, время десорбции 10 мин; скорость диаграммной ленты 0,6 см/мин; шкала измерения – 2 x 10⁻¹¹ – 2 А.

Таблица 6. Результаты санитарно-химической оценки костюмных тканей, содержащих ПАН-волокно, в моделированных условиях эксплуатации при насыщенности 1 м²/м³, температуре 33 °С и газообмене 0,7 объема/ч, мг/м³

Наименование ткани	ПДК _{с.с.} акрилонитрила*, мг/м ³	Концентрация акрилонитрила**, мг/м ³
Костюмная ткань, содержащая 60 % ПАН-волокна и 40 % шерсти	0.03	0.03
Костюмная ткань, содержащая 52 % ПАН-волокна и 48 % шерсти		0.01

*Предельно-допустимая концентрация акрилонитрила для воздуха населенных мест [35, 36].

**Концентрацию рассчитывали по формуле: $C = [K \cdot S \cdot 10^6] : V$, где: C – концентрация акрилонитрила, мг/м³; K – абсолютный градуировочный коэффициент акрилонитрила, мг/мм²; S – площадь пика акрилонитрила, мм²; 10^6 – коэффициент пересчета в м³; V – объем прокаченной пробы азота через патрон-концентратор с ПФХ, см³, приведенный к нормальным условиям $V = [P_1 \cdot T_2 \cdot V_1] : [T_1 + t] P_2$.

Табл. 6 показывает, что в моделированных условия эксплуатации костюмных тканей, содержащих 52 и 60 % ПАН-волокна, концентрация акрилонитрила не превышает предельно-допустимую концентрацию акрилонитрила для воздуха населённых мест.

При определении акрилонитрила, выделяющегося из костюмных тканей, содержащих 52 и 60 % ПАН-волокна, в моделированных условиях эксплуатации методом ГХ с использованием ПФХ для концентрирования и разделения, относительная погрешность измерений акрилонитрила $\pm 5\%$ ($P = 0.95$, $n = 5$).

Заключение

Целесообразно использовать термостойкий полимерный сорбент полифенилхиноксалин для газохроматографического разделения и концентрирования низкомолекулярных органических соединений, содержащихся в ПАН-волокне и тканях на его основе, методом парофазного анализа при температуре 100 °С и выделяющихся из тканей в моделированных условиях эксплуатации. Применение устройства для введения проб органических веществ из патрона-концентратора в аналитическую колонку методом термической десорбции, исключает размывание и сорбцию органических веществ на силиконовой мембране испарителя газового хроматографа.

ПАН-волокно марки С содержит акрилонитрил 0.12-0.60 мг/кг и марки Д содержит акрилонитрил 0.4 мг/кг и диметилформамид 4.1 мг/кг. Костюмные ткани, содержащие 52 и 60 мас. % ПАН-волокна, содержат, соответственно, акрилонитрил 0.12 и 0.17 мг/кг.

Санитарно-химическая оценка костюмных тканей, содержащих 52 и 60 мас. % ПАН-волокна, в моделированных условиях эксплуатации показала, что концентрация акрилонитрила составляла 0.01 и 0.03 мг/м³ и не превышает ПДК_{с.с.}

Для градуировки ПИД газового хроматографа целесообразно использовать динамический метод создания с помощью ампул из фторопласта Ф-4МБ градуировочных смесей акрилонитрила и диметилформамида в азоте.

Список литературы

1. Хахенберг Х., Шмид А. Газохроматографический анализ равновесной паровой фазы. М.: Мир, 1979. 160 с.
2. Виттенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы. Л.: Химия, 1982. 279 с.
3. Иоффе Б.В., Резник Т.Л. Газохроматографическое определение летучих примесей в полимерах методом парофазного анализа // ЖАХ. 1980. Т. 35. № 7. С. 1410-1427.
4. Бурейко А.С., Иоффе Б.В. Парофазный анализ твёрдых полимеров на содержание летучих примесей // ЖАХ. 1991. Т. 46. № 3. С. 452-460.
5. Мальцева Л.Е., Попова Г.С., Макеева Н.М., Коноплева М.М. Применение серийной газохроматографической аппаратуры для изучения состава летучих низкомолекулярных компонентов, выделяющихся из полимеров при повышенной температуре // Пластические массы. 1989. № 3. С.83-86.
6. А.С. № 1728793 СССР. МКИ G01N 30/10. Бюл. 1992. № 15. Устройство для парофазного анализа // Хабаров В.Б., Мальцев В.В.

7. Хабаров В.Б. Определение формальдегида, метанола и метилаля в фанере, шпоне и карбамидоформальдегидной смоле методом газовой хроматографии с помощью нового устройства для парофазного анализа // Аналитика и контроль. 2013. Т.17. № 2. С. 196-203.
8. Хабаров В.Б., Панина Л.И. Особенности санитарно-химической оценки огнезащищённой фанеры методом газовой хроматографии // Деревообрабатывающая пром-сть. 2008. № 5. С. 8-11.
9. Хабаров В.Б. Прогнозирование выделения метанола и формальдегида из древесностружечной плиты методом газовой хроматографии с помощью устройства для парофазного анализа. Тезисы первого Всерос. симпозиума «Кинетика и динамика обменных процессов». 25 ноября - 2 декабря 2012. С. 4.
10. Хабаров В.Б. Методические подходы определения формальдегида, метанола и фенола в фанере на основе фенолоформальдегидной смолы методом газовой хроматографии. Тезисы второго Всерос. симпозиума «Кинетика и динамика обменных процессов». 2-9 ноября 2013. С. 46-51.
11. Хабаров В.Б., Львов А.И., Садкеева М.Н. и др. Использование газохроматографических методик для санитарно-химической оценки фанеры при её сертификации на соответствие требованиям европейских стандартов // Деревообрабатывающая пром-сть. 1999. № 6. С. 15-18.
12. Хабаров В.Б. Использование метода газовой хроматографии для санитарно-химической оценки экспортной фанеры // Деревообрабатывающая пром-сть. 2008. № 4. С. 14-18.
13. Хабаров В.Б. Применение газовой хроматографии при контроле санитарно-химических характеристик древесины сосны, берёзы и фанеры из шпона берёзы // Деревообрабатывающая пром-сть. 2009. № 1. С. 14-18.
14. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977. 166 с.
15. Панина Л.И. Полимерные сорбенты в газовой хроматографии. Дис. ... д-ра хим. наук. М. 1992. 579 с.
16. Белякова Л.Д. Физико-химические принципы подбора адсорбентов для концентрирования и хроматографического разделения полярных и неполярных веществ. Автореф. ... дис. д-ра хим. наук. М. 1997. 50 с.
17. Хабаров В.Б. Разработка сорбентов и методических подходов к санитарно-химической оценке композиционных строительных материалов методом газовой хроматографии. Дис. ... канд. хим. наук. М. 1997. 258 с.
18. ГОСТ Р ИСО 16017-1-2008. Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Часть 1. Отбор проб методом прокачки. М.: Стандартинформ, 2008. 25 с.
19. ГОСТ Р ИСО 16017-2-2008. Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Часть 2. Диффузионный метод отбора проб. М.: Стандартинформ, 2008. 37 с.
20. Концентрирование следов органических соединений. Проблемы аналитической химии, том 10. Сб. науч. трудов Института геохимии и аналитической химии под ред. Кузьмина Н.М., М.: Наука, 1990. 280 с.
21. Глазунова Л.Д., Панина Л.И., Сакодынский К.И. Использование пористых полимерных сорбентов для концентрирования микропримесей органических

соединений из газовой и жидких сред // Успехи химии.1983. Т. LII. Вып. 7. С. 1225-1246.

22. А.С. СССР № 699422. МКИ G 01N31\08. Бюл. 1979. № 43. Сорбент для газовой хроматографии // Глазунова Л.Д., Панина Л.И., Сакодынский К.И., Забельников Н.С.

23. Глазунова Л.Д., Панина Л.И., Сакодынский К.И. Применение сорбента на основе полифенилхиноксалина в хроматографическом анализе. Тезисы докладов "Применение хроматографии в химии и химической промышленности". 10-12 июня 1981. С. 4.

24. Хабаров В.Б. Санитарно-химическая оценка древесноволокнистых плит на основе альбумина и фенолоформальдегидной смолы методом газовой хроматографии // РАН, ИФХЭ РАН. Тезисы Всероссийского симпозиума «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия». 14-18 апреля 2008. С. 119.

25. Хабаров В.Б. Санитарно-химическая оценка древесностружечных плит, производимых в Финляндии, методом газовой хроматографии // РАН, ИФХЭ РАН. Тезисы Всероссийского симпозиума «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия». 14-18 апреля 2008. С. 170.

26. А.С. № 1341575 СССР. МКИ G01N 30/08. Бюл. 1987. № 36. Устройство для ввода проб в капиллярную колонку // Хабаров В.Б., Ковба И.Т., Сакодынский К.И.

27. Хабаров В.Б. Новое устройство для ввода проб микропримесей органических веществ, сконцентрированных на полифенилхиноксалине, в стеклянную капиллярную колонку методом термической десорбции без криофокусирования пробы // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 5. С. 650-664.

28. Хабаров В.Б. Устройство для ввода проб органических веществ, сконцентрированных на сорбентах, в капиллярную колонку методом термической десорбции при изучении санитарно-химических характеристик фанеры методом газовой хроматографии // Прикладная аналитическая химия. 2011. Т. 2. № 3(5). С. 44-49.

29. Яшин Я.И. Хроматографическая аппаратура, дополнительные устройства, хроматографические колонки и сервисные услуги Дзержинского ОКБА // ЖАХ. 1991.Т. 46. № 7. С.1441-1447.

30. Установка динамическая «Микрогаз». Техническое описание и инструкции по эксплуатации 5Е2.966.057 ТО. Дзержинск, 1980.

31. Гроб Р.Л. Хроматографический анализ окружающей среды. М.: Химия, 1979. С. 95-103.

32. Баскин Л.З., Ваулин В.Ф., Новиков В.А., Киселёв Н.Г. Ампулы фторопластовые. Технические условия 95-766-80. Кирово-Чепецкий химический комбинат. Кирово-Чепецк. 1980. 9 с.

33. Баскин З.Л. Хроматографические методы и метрологическое обеспечение измерений в непрерывном эколого-аналитическом и технологическом контроле. Автореф. д-ра тех. наук. М. 1997. 52 с.

34. МУ 4.1/4.3.1485-03. Методические указания. Гигиеническая оценка одежды для детей, подростков и взрослых. М. 2003. 15 с.

35. ГН 2.1.6.1338-03 Предельно-допустимые концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест. М., 2003.

36. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков».

37. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 017/2011 «О безопасности продукции легкой промышленности».

38. Разработка методов санитарно-гигиенической оценки товаров детского ассортимента: Отчёт о НИР / Научный центр охраны здоровья детей и подростков РАМН. М., 1997. 84 с.

39. Рунге Ю. Термическая деструкция полиакрилонитрила. Пер. с нем. НИИТЭХИМ. 1981. 67 с.

40. Гигиенические критерии состояния окружающей среды 28. Акрилонитрил. Всемирная организация здравоохранения // Женева, 1987. 114 с.

Хабаров Виктор Борисович – к.х.н., старший научный сотрудник, Федеральное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, тел.: 8(495)9554668

Панина Лариса Ивановна – д.х.н., профессор, гл. науч. сотр. НИОКО "Биоэкомониторинг", Москва

Чумичева Ольга Алексеевна – к.б.н., старший научный сотрудник, НИИ гигиены и охраны здоровья детей и подростков ФГБУ "НЦЗД" РАМН, Москва

Khabarov Victor B. – Candidat of Chemistry, senior research worker, Federal State Budgetary Foundation of Science A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: Khabarov@phych.ac.ru

Panina Larisa I. – Doctor of Chemical sciens, professor, the main scientific worker NIOKO "Bioecomonitoring", Moscow

Chumicheva Olga A. – Candidat of Biology, senior research worker, Research Institute of Hygiene and Protection of Health of Children and Juvenile of FSBI "SCHC", Moscow