

УДК 543.42.082.52:/543.272:546.224'131—31/

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИАЛЛИЛОВОГО И АЛЛИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРОВ, АЛЛИЛПРОПИОНАТА И ДИАЛЛИЛМАЛЕИНАТА В ПРИСУТСТВИИ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА В ВОЗДУХЕ

Е. В. ЕРЕМЯН и К. А. ДАВТЯН

Ереванский завод химических реактивов

Поступило 14 XI 1975

Разработан фотометрический метод определения микрограммовых количеств диаллилового и аллилглицидилового эфиров, аллилпропионата и диаллилмалеината в присутствии аллилового спирта в воздухе производственных помещений. Метод основан на поглощении паров указанных эфиров ледяной уксусной кислотой. При взаимодействии этих эфиров с нингидрином в сернокислой среде образуются соединения, определяемые спектрофотометрически.

Чувствительность определения 1 мкг для диаллилового и аллилглицидилового эфиров и 5 мкг для аллилпропионата и диаллилмалеината в 5 мл.

Метод отличается простотой, применим для санитарно-химических исследований воздуха соответствующих производств.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки 4.

В связи с разработкой мер по обеспечению безопасности рабочих появилась необходимость дать гигиеническую оценку воздушной среды при производстве диаллилового и аллилглицидилового эфиров, аллилпропионата и диаллилмалеината.

Диаллиловый эфир—бесцветная жидкость с преимущественно наркотическим действием, раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз [1].

Аллилглицидиловый эфир—бесцветная жидкость с резким раздражающим запахом, вызывает дерматит при контакте с ним [2].

Аллилпропионат—наркотик, сильно раздражает слизистые оболочки носа и глаз, нервный яд.

Диаллилмалеинат—бесцветная или светло-желтая жидкость со своеобразным запахом.

Следует отметить, что в литературе по промышленно-санитарной химии методы определения указанных эфиров не описаны. Большинство методов определения простых и сложных эфиров неспецифичны, а указанные реакции дают и высшие спирты.

Нами рассматривается метод определения диаллилового и аллилглицидилового эфиров, аллилпропионата и диаллилмалеината в присутствии аллилового спирта. Наиболее чувствительными для определе-

ния простых и сложных эфиров оказались реакции нингидрина, в результате которых образуются продукты реакции оранжевого цвета, обладающие светопоглощением при $\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ нм}$ (рис. 1).

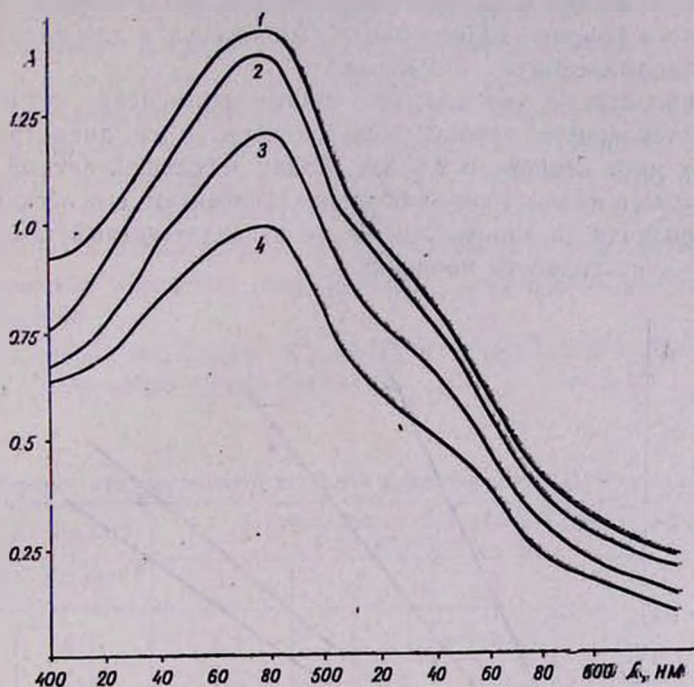


Рис. 1. Спектры поглощения р-ров (мкг/5 мл): 1 — аллилглицидилового эфира 40, 2 — диаллилового эфира 40, 3 — диаллилмаленната 80, 4 — аллилпропионата 80 (кр. 1, 2 $l=5 \text{ мм}$, 3, 4 $l=10 \text{ мм}$). Измерения проводились на спектрофотометре СФ-14.

Эта реакция использована нами при разработке методов определения перечисленных веществ. В исследуемой пробе воздушных помещений указанные эфиры встречаются не вместе, а в отдельности, в присутствии аллилового спирта, поглощаемого при помощи индикаторной трубки (наполненной порошком силикагеля марки КСМ, обработанного *п*-диметиламинобензальдегидом). При разработке оптимальных условий определения содержания указанных эфиров в воздухе в качестве поглотителя применялась ледяная уксусная кислота.

Экспериментальная часть

Были использованы следующие реагенты: основные стандартные растворы эфиров, 0,5% водный раствор нингидрина, серная кислота (уд. вес 1,84), ледяная уксусная кислота, 10% раствор *п*-диметиламинобензальдегида в растворе серной кислоты (3:1).

Основные стандартные растворы эфиров. В 25 мл мерную колбу вводят 10—15 мл ледяной уксусной кислоты, взвешивают на аналити-

ческих весах, вводят 1—2 капли соответствующего эфира и снова взвешивают. Определяют навеску эфира и объем раствора в колбе доводят до метки ледяной уксусной кислотой. Рабочий стандартный раствор готовят разбавлением основного раствора: для диаллилового и аллилглицидилового эфиров—концентрация 0,05 мг/мл, а для аллилпропионата и диаллилмалеината — 0,1 мг/мл.

Для поглощения аллилового спирта применена индикаторная трубка. В стеклянную трубку общей длиной 70 мм, диаметром 7 мм, суженную с двух концов до 2,5 мм, вводят небольшой ватный тампон, затем насыпают индикаторный порошок, уплотняют его легким постукиванием палочки до длины слоя 70 мм и вводят ватный тампон, прижимая его к поверхности порошка.

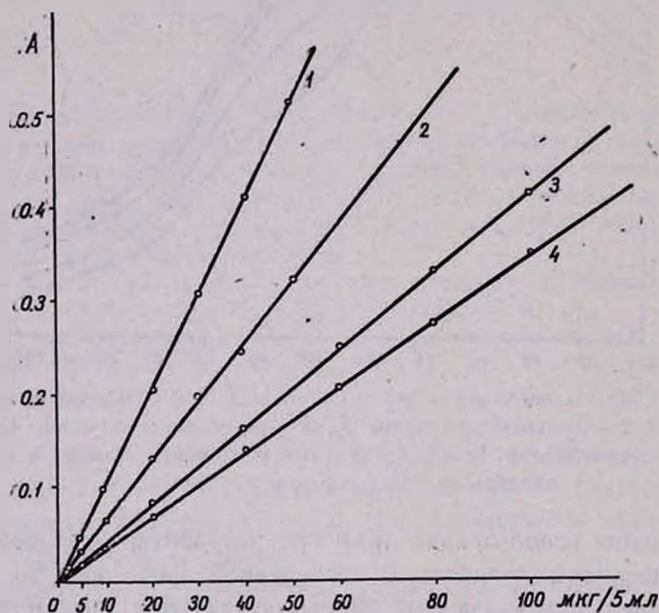


Рис. 2. Подчиняемость растворов: 1 — аллилглицидилового эфира, 2 — диаллилового эфира, 3 — диаллилового эфира малеиновой кислоты, 4 — аллилового эфира пропионовой кислоты основному закону фотометрии (кр. 1, 2 $l=5$ мм, 3, 4 $l=10$ мм).

Индикаторный порошок. 15 г силикагеля КСМ с размером зерен 0,15—0,2 мм обрабатывают 3 мл раствора *n*-диметиламинобензальдегида, высушивают 3 часа при 40—50° в сушильном шкафу. Хранят в склянке с притертой пробкой.

Определение проводится следующим образом. В ряд колориметрических пробирок вносят соответствующий стандартный раствор: для диаллилового и аллилглицидилового эфиров от 0,02 до 1 мл, для аллилпропионата и диаллилмалеината от 0,05 до 1 мл с интервалом в 0,2 мл. Объем в каждой пробирке доводят до 1 мл ледяной уксусной кислотой. Затем добавляют по 0,2 мл 0,5% водного раствора нингид-

рина, по 3 мл серной кислоты, перемешивают и кипятят на водяной бане 10 мин. После охлаждения содержимое в каждой пробирке доводят до 5 мл ледяной уксусной кислотой и через 10 мин. измеряют оптическую плотность на ФЭК-М с синим светофильтром (толщина слоя для диаллилового и аллилглицидилового эфиров 5 мм, а для аллилпропионата и диаллилмалеината 10 мм) по отношению к холостой пробе.

На основании оптической плотности нескольких серий стандартных растворов строится калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации растворов. В интервале от 1 до 50 мкг/5 мл диаллиловый и аллилглицидиловый эфир от 5 до 100 мкг/5 мл аллилпропионат и диаллилмалеинат подчиняются закону Ламберта-Бера.

Оптическая плотность стандартных растворов не изменяется в течение недели.

Были проведены опыты определения скоростей протягивания эфиров через U-образную трубку (табл. 1).

Таблица 1

Поглощение эфиров ледяной уксусной кислотой через U-образную трубку

Взято ди-аллилового эфира, мкг	Скорость, воздуха, л/мин	Определено диаллилового эфира в поглотителях, мкг				Всего, %
		1	2	3	мкг	
5	0,1	4,7	0	0	4,7	94
5	0,2	4,5	0	0	4,5	90
5	0,3	3,0	1,2	0	4,2	84
20	0,1	19,5	0	0	19,5	97
20	0,2	16,0	2,0	0	18,0	90
20	0,3	10,0	6,0	5	24,0	105
40	0,1	36,8	0	0	36,8	92
40	0,2	33,0	1,0	0	34,4	86
40	0,3	32,0	8,0	4	44,0	110

Подобные результаты были получены и при определении аллилглицидилового эфира, аллилпропионата и диаллилмалеината. Поэтому данные, приведенные в табл. 1, позволяют рекомендовать отбор проб вышеуказанных эфиров из воздуха со скоростью 0,1 л/мин .

С помощью газосмесителя статистическим методом [3, 4] посредством индикаторной трубки была исследована смесь аллилового спирта диаллилового эфира (табл. 2).

Из полученных данных видно, что аллиловый спирт практически поглощается индикаторной трубкой. Подобные результаты дают аллилпропионат, диаллилмалеинат и аллилглицидиловый эфир.

Полученные данные оптической плотности растворов обработаны методом математической статистики и приведены в табл. 3.

Таблица 2

Определение диаллилового эфира в присутствии аллилового спирта

Диаллило- вый эфир, мкг	Аллиловый спирт, мкг	Определение диаллилового эфира, в поглотительных приборах, мкг			Всего ди- аллилового эфира, %
		1 пог.	2 пог.	мкг	
10	10	9,5	0	9,5	95
10	10	8,3	0	8,3	83
10	10	9,0	0	9,0	90
30	30	26,7	0	26,7	89
30	30	25,0	2,5	27,5	92
30	30	25,0	0	25,0	83
50	50	46,5	1,5	48,0	96
50	50	52,5	0	52,5	105
50	50	50,0	5	55,0	110

Таблица 3

Воспроизводимость результатов измерения оптической плотности растворов, содержащих диаллиловый и аллилглицидиловый эфиры, аллилпропионат и диаллилмалеинат. $\alpha = 0,95$, $n = 5$

Вещество, мкг/5 мл	$\bar{X}$	$S\bar{x}$	E	$E_{отп}, \%$
Диаллилового эфира				
1	0,010	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	19,8
10	0,063	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$5,29 \cdot 10^{-3}$	8,3
40	0,243	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$5,28 \cdot 10^{-3}$	2,1
Аллилглицидилового эфира				
1	0,010	$0,63 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	17,5
10	0,950	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$5,12 \cdot 10^{-3}$	5,3
50	0,510	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	1,4
Аллилпропионата				
5	0,015	$0,54 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	10,0
40	0,141	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$2,89 \cdot 10^{-3}$	2,1
100	0,345	$0,66 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	0,6
Диаллилмалеината				
5	0,023	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$2,84 \cdot 10^{-3}$	12,3
40	0,159	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	3,1
100	0,405	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$4,51 \cdot 10^{-3}$	1,2

Пробы из воздуха отбираются не менее 5 л в два последовательно соединенных прибора Полежаева, содержащих по 2 мл ледяной уксусной кислоты. В присутствии в воздушной среде аллилового спирта перед поглотительным прибором ставят индикаторную трубку для улав-

ливания спирта. Для определения эфиров поглотительные растворы анализируют согласно стандартам отдельно, взяв 1 мл раствора.

Предлагаемый нами метод можно применять в санитарно-химических исследованиях, а также в других производствах.

ԱԼԻԼՍՊԻՐՏԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԴԻԱԼԻԵՆ ԵՎ ԱԼԻԳԼԻՑԻԴԻԵՆ
ԵՐԵՐՈՒ, ԱԼԻԼՊՐՈՊԻՈՆԱՏԻ ԵՎ ԴԻԱԼԻԼՄԱԼԵԻՆԱՏԻ
ՉՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱՐՏԱԴՐԱԿԱՆ
ՏԵՂԱՄԱՍՆԵՐԻ ՕՂԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ե. Վ. ԵՐԵՄՅԱՆ և Կ. Ա. ԴԱՎԹՅԱՆ

Մշակված է ալիլսպիրտի ներկայությամբ դիալիլ և ալիլգլիցիդիլ եթերների, ալիլպրոպիոնատի, դիալիլմալեինատի միկրոգրամային քանակների որոշման ֆոտոմետրիկ եղանակ արտադրական տեղամասերի օդի միջավայրում:

Մեթոդի հիմքում ընկած է նշված եթերների գոլորշիների կլանումը սառցային քաղցրաթթվով, ուր ձմբաթթվային միջավայրում նինհիդրինի հետ փոխազդելով նրանից առաջանում են միացություններ, որոնք որոշվում են սպեկտրոֆոտոմետրիկ եղանակով:

Որոշման զգայնությունը 1—5 մկգ/5 մլ-ում: Մեթոդը պարզ է և կիրառելի է սանիտարա-քիմիական հետազոտությունների ժամանակ:

THE PHOTOMETRIC DETERMINATION OF DIALLYLETHER,
ALLYLGLYCIDYLETHER, ALLYLPROPIONATE AND
DIALLYLMALEINATE IN THE PRESENCE OF ALLYL ALCOHOL
IN THE AIR OF INDUSTRIAL PREMISES

E. V. EREMIAN and K. A. DAVTIAN

A photometric method has been worked out for the determination of minute quantities of (micrograms) diallyl and allylglycidylethers, allylpropionate and diallylmaleninate in the air of industrial premises.

The method is based on the absorption of the vapors of above ethers in glacial acetic acid and interaction with ninhydrine in sulfuric acid medium leading to the formation of compounds liable to rapid spectrophotometric determination.

The sensibility of the determination is 1—5 μkg ether/5 ml.

The method is simple and can be used in sanitaro-chemical and other investigations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Н. В. Лазарев*, Вредные вещества в промышленности, Доп. том., 1969, стр. 121.
2. *Н. В. Лазарев*, Вредные вещества в промышленности, Изд. «Химия», Л., I, 1971, стр. 362.
3. *А. С. Житкова*, Экспрессные методы определения вредных газов и паров в воздухе промышленных предприятий, Госхимиздат, 1946.
4. *Е. Д. Филянская, Т. Н. Козяева, И. Г. Вороховин*, Линейно-колористический метод анализа вредных газов и паров в воздухе промышленных предприятий, Профиздат, 1958.