МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

ГЛАВНОЕ САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ

МЕТОДЫ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ КОНТАКТА С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ

СБОРНИК МЕТОДИЧЕСКИХ РЕКОМЕНДАЦИЙ

ТОМ I

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОМЕРОВ И ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Киев - 1982

gost.e-ecolog.ru

В В Е Д Е Н И Е

Программой КПСС, в планах Советского государства предусмотрена всесторонняя химизация народного хозяйства. Одним из направлений большой химии является производство полимерных материалов. Так, основными направлениями экономического и социального развития СССР на 1981-1985 гг. и на период до 1990 г. планируется увеличить объем производства синтетических смол и пластмасс до 6 - 6,25 млн. тонн. Соответственно расширятся масштабы и области применения этих прогрессивных и экономичных материалов в различных отраслях народного хозяйства.
Особое значение приобретают полимерные материалы в пищевой промышленности в связи с реализацией продовольственной программы - использование их в качестве различных видов упаковки, в консервной промышленности, в качестве ионообменных полимеров, разнообразных фильтров, в пищевом машиностроении и т.п. способствует борьбе с потерями пищевых продуктов, улучшению их качества и увеличения выхода.

Вместе с тем, особенности строения и свойств этих материалов обуславливают возможность перехода из них в окружающую среду химических веществ. Последние, поступая в пищевые продукты, могут загрязнять их и оказывать отрицательное воздействие на здоровье людей. В связи с этим, все полимерные материалы и изделия на их основе, контактирующие с пищевыми продуктами подлежат обязательной гигиенической регламентации. Важное значение имеет установление характера и количества выделяемых соединений на основе специальных санитарно-химических исследований, осуществляемых с использованием методов, утвержденных Главным санитарно-эпидемиологическим управлением Министерства Здравоохранения СССР.

В настоящий сборник вошли утвержденные с 1975 по 1982 г. методические рекомендации по определению мономеров и отвердителей эпоксидных смол. Методические рекомендации предназначены для осуществления контроля за соответствием гигиеническим требованиям изделий из полимерных материалов, предназначенных для контакта с продуктами питания:

1) институтами гигиенического и технологического профиля на стадии опытных образцов;
2) санитарно-эпидемиологическими станциями и заводскими лабораториями – при осуществлении текущего надзора за выпуском изделий.

Сборник подготовлен отделом гигиены питания Главного санитарно – эпидемиологического управления Министерства Здравоохранения СССР и Всесоюзным научно-исследовательским институтом гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс под редакцией А.И.Зайченко, авторы: Н.Ф.Казаринова, В.В.Станкевич, В.С.Гуменный, Л.М.Пинчук.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ВОЗДУХЕ [I].

Настоящие методические рекомендации предназначены для определения формальдегида, мигрирующего из полимерных материалов в воздух.

Формальдегид $HC\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$ – бесцветный газ. Тпл. – 92°С, Т. кип. – 2I°С. ОН хорошо растворим в воде, этиловом спирте, эфире и других растворителях.

Формальдегид обладает мутагенными, канцерогенными и токсичным эффектом на теплокровных животных и человека.

Предельно – допустимая концентрация формальдегида в воздухе составляет 0,0I2 мг/м^3.

ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на взаимодействии формальдегида (предварительно поглощенного из воздуха дистиллированной водой) с димедоном, экстракции продукта взаимодействия (формальдимедона) органическим растворителем, последующем хроматографирования его на пластинках "СИЛУФОЛ" или силикагель – крахмал.

I. Утверждено ЗаместителемГлавного Государственного санитарного врача СССР В.Е. КОВШИЛО. 20 января I982 г. № 33I5 – 82

Чувствительность метода – 0,03 мг/м^3 (при пропускании 30 л воздуха). При необходимости измерения более низких концентраций формальдегида в воздухе, следует протягивать через поглотительный раствор большее количество воздуха. Так, при пропускании через поглотительный раствор 90 литров воздуха, чувствительность составит 0,01 мг/м^3. Статистическая обработка результатов эксперимента приведена для концентрации $3,3 \cdot 10^{-2}$ мг/м^3 (среднее из 9 определений)

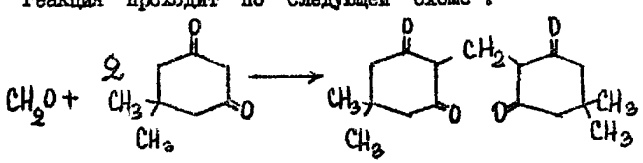
Стандартная ошибка : $0,18 \cdot 10^{-2}$ мг/м^3

Доверительный интервал : $3,3 \cdot 10^{-2}$ мг/м^3 $\pm$ $0,4 \cdot 10^{-2}$ мг/м^3.

Относительное стандартное отклонение : 5,4 %.

Зависимость "окраска и размер пятна" наблюдается в интервале 0,05 – I мкг формальдегида в пробе, что соответствует 0,5 – I0 мкг формальдимедона на пластинке.

Реакция проходит по следующей схеме :



ВЕЩЕСТВ , МЕШАЮЩИХ ОПРЕДЕЛЕНИЮ НЕ УСТАНОВЛЕНО.

РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

I. Хлороформ, х.ч., ГОСТ 20015-74

2. Димедон ГОСТ 6622-73

3. Стандартный раствор димедона в этиловом спирте 200 мкг/мл. Годен 2 – 3 месяца

4. Стандартный раствор формальдимедона в хлороформе 100 мкг/мл. Годен 2 – 3 месяца
5. Дистиллированная вода
6. Проявляющий раствор : 0,5 %-ный раствор иода в хлороформе. Годен I месяц
7. Натрий сернокислый безводный ГОСТ 4166-76
8. Спирт этиловый ректификат ГОСТ 5962-67
9. Силикагель марки КСК

ПОЛУЧЕНИЕ ФОРМАЛЬДИМЕДОНА

К 10 мл 30 %-ного водного раствора формальдегида (0,1 г/моля) при перемешивании прибавляют 100 мл спиртового раствора димедона (31 г – 0,22 г/моля димедона в 100 мл этилового спирта). Полученную смесь нагревают на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 35 – 40 минут. Нагревание убирают и оставляют охлаждаться на воздухе до 20 – 25°С. Выпавший осадок формальдимедона отфильтровывают на воронке Бюхнера, или на воронке с пористым фильтром, промывают дистиллированной водой (2 раза по I мл) и сушат на воздухе в чашке Петри.

С целью получения дополнительного количества формальдимедона следует упарить спиртовый фильтрат до начала выпадения кристаллического осадка, охладить до комнатной температуры и отфильтровать выпавшие кристаллы формальдимедона.

Полученный осадок формальдимедона перекристаллизовывают Для этого в коническую колбу помещают 10 – 15 мл диметил –

формамида, нагревают до 100°С и постепенно прибавляют осадок формальдимедона. Полученную смесь нагревают до кипения. При наличии нерастворившегося осадка прибавляют несколько миллилитров диметилформамида до полного растворения осадка. Полученный раствор охлаждают на воздухе до 20 - 25°С. Выпавший осадок формальдимедона отсасывают на воронке Бюхнера и промывают этиловым спиртом 2 раза по 5 мл. Осадок сушат на воздухе до постоянного веса. Тпл. 184 - 186°С. При отсутствии диметилформамида осадок формальдимедона можно перекристаллизовывать из этилового спирта.

ОБОРУДОВАНИЕ И ПОСУДА

1. Пластинки для хроматографии :
2. а) "СИЛУФОЛ" и "СИЛУФОЛ УФ - 254"

   б) силикагель-крахмал (40 г. тщательно растертого и просеянного (100 -120 мем) силикагеля и 1 г крахмала смешивают с 125 мл дистиллированной воды. Смесь растирают до получения сметанообразной масси и равномерно наносят на сухую поверхность пластинок для хроматографирования. Из указанной выше сорбционной массы может быть приготовлено 10-15 пластинок размером 9 х 12 см
3. Весы аналитические ВЛА - 100-И
4. Колбы мерные емкостью 25 мл ГОСТ 1770-74
5. Воронки химические 50 мл ГОСТ 8613-45
6. Делительные воронки ГОСТ 8613-75
7. Градуированные пипетки с ценой деления 0,01 мл и емкос-

тью 0,1 мл ГОСТ 1774-74

7. Камера для хроматографирования (цилиндрический сосуд с 15 см высотой 20 см с притертой крышкой ГОСТ 10365-75)
8. Пульверизаторы стеклянные (см. "Химический анализ микроколичеств ядохимикатов" М.А. Клисенко, Т.А. Лебедева, З.Ф. Юркова стр. 291, рис. 24, изд. Медицина, М., 1972г)
9. Камера для опрыскивания пластинок (стеклянный колпак с 20 см) ТУ 25-11-1022-75
10. Бани водяные ТУ 64-1-2850-76
11. Холодильник Либиха ГОСТ 9499-70
12. Мерные цилиндры на 10 и 25 мл ГОСТ 1770-74
13. Круглодонные или конические колбы емкостью 50 мл на шлифах ГОСТ 10394-72
14. Колбы конические грушевидные для упаривания растворителя на 25 мл ГОСТ 10394-72
15. Поглотитель Зайцева с пористой пластинкой ТУ 25-11-1031-75
16. Аспиратор для отбора проб воздуха ТУ 64-1-862-77
17. Сито капроновое 100 меш (1600 отверстий на 1 $см^2$)

ОТБОР ПРОБ

Воздух соскоростью 1 л/мин протягивают через 2 последовательно соединенные поглотителя в течение 30 минут. Предварительно в поглотители наливают по 5 мл дистиллированной воды. Необходимо проверять дистиллированную воду на содержание формальдегида. При большом количестве формальдегида воду следует перегнать с перманганатом калия в стеклянной посуде. Всего отбирают 30 литров воздуха.

ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дистиллированную воду из поглотителей объединяют, переносят в колбочку, прибавляют 1 мл спиртового раствора димедона (концентрации 200 мкг/мл) нагревают 10 минут на кипящей водяной бане с обратным холодильником. Охлаждают и экстрагируют хлороформом. Для экстракции продукта реакции (формальдимедона) берут 3 мл хлороформа встряхивают в делительной воронке в течение 5 минут. Экстракцию повторяют еще раз. Хлороформенные экстракты объединяют, пропускают через фильтр с безводным сульфатом натрия и упаривают на водяной бане до объема 0,1 – 0,2 мл. Содержимое колбы после отгона растворителя при помощи градуированной пипетки наносят на хроматографическую пластинку. Проба наносится в одну точку на середину пластинки на расстоянии 1,5 см от ее нижнего края. Нанесение проводится таким образом, чтобы диаметр полученного пятна не превышал 1 см. Справа и слева от пробы на расстоянии не менее 1 см наносят растворы "свидетелей" – стандартные растворы формальдимедона. При отсутствии формальдимедона к 100 мл дистиллированной воды (поглотительного раствора) прибавляют 1 мл водного раствора формальдегида с содержанием 0,5 мкг/мл и проводят все операции, как при проведении определения – формальдегида в водных вытяжках. Аналогичным образом получают "свидетель" с содержанием 1 мкг формальдегида в 100 мл воды. Пластинку с нанесенными пробами помещают в камеру для хроматографирования, в которую наливают растворитель – хлороформ. Высота слоя растворителя на дне камеры не должна превышать 0,5см

После подъема растворителя пластинку вынимают из камеры, отмечают линию, до которой поднялся растворитель и сушат на воздухе до полного исчезновения запаха растворителя. Для обнаружения препарата пластинку опрыскивают 0,5% - ным раствором иода в хлороформе. Формальдегид обнаруживается на пластинке в виде желто-коричневых пятен на белом фоне. Результат анализа оценивают путем визуального сравнения размера и интенсивности пятен пробы и свидетелей или по калибровочному графику.

ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

На одной пластинке с пробой исследуемого раствора хроматографируют пробы эталонных образцов, содержащих извест - ные количества формальдегида (0,1; 0,2;, 0,5; I,0 мкг стандартного раствора формальдегида). Измеряют площадь пятен эталонных растворов и строят калибровочный график в системе координат $\sqrt{F}$, $\lg M$, где :

M - количество стандартного раствора на пластинке в мкг

F - площадь пятна, соответствующая нанесенному количеству вещества в $мм^2$.

Идентификацию препарата осуществляют по величине пятна, равное 0,48 ± 0,02 (пластинки "СИЛУФОЛ" или 0,7 ± 0,03 (пластинки силикагель - крахмал). Параллельно ставят контрольный опыт. Для контроля выполняют те же операции.

СОДЕРЖАНИЕ ПРЕПАРАТА ВЫЧИСЛЯЮТ ПО ФОРМУЛЕ : I)

$$X = \frac{C_I - C_2 \cdot 1000}{9,7 \cdot V_o \cdot 1000} \quad мг/м^3$$

C_I - количество мкг формальдимедона, найденное в анализируемой пробе, мкг

C_2 – количество ф ормальдимедона в контрольной пробе, мкг ;

V_o – объем воздуха в приведенний к нормальнным условиям;

9,7 – фактор пересчета от формальдимедона к формальдегиду ;[1]

X – содержание формальдегида, мкг/м^3

$$V_o = \frac{273 \cdot P \cdot V_t}{(273 + t)\ 760}\ л,$$ где

V_t – объем воздуха, взятого на анализ в л ;

P – барометрическое давление, мм. рт. ст ;

t – температура воздуха в месте отбора проб.

I) Если определение велось в отсутствии формальдимедона в качестве свидетеля, то в формулу для расчета не следует вводить коэфициент 9,7

gost.e-ecolog.ru