Министерство здравоохранения Республики Беларусь

Инструкция 4.1.10-15-92-2005

# САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЗИН И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ КОНТАКТА С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ

Минск-2005

gost.e-ecolog.ru

РЭСПУБЛІКА БЕЛАРУСЬ
Міністэрства аховы здароўя
ГАЛОЎНЫ ДЗЯРЖАЎНЫ САНІТАРНЫ ЎРАЧ РЭСПУБЛІКІ БЕЛАРУСЬ
220048, г. Мінск, вул. Мяснікова, 39
факс 200-64-59 E-mail:mrimzha@belcmt.by

Телефон 222-69-97

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ
Министерство здравоохранения
ГЛАВНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ САНИТАРНЫЙ ВРАЧ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
220048, г. Минск, ул. Мясникова, 39
факс 200-64-59 E-mail:mrimzha@belcmt.by

«26» декабря 2005 г. № _____

На № _____

# ПОСТАНОВЛЕНИЕ № 258

Об утверждении Инструкции 4.1.10-15-92-2005 «Санитарно-химические исследования резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами»

В целях исполнения Закона Республики Беларусь «О санитарно-эпидемическом благополучии населения» в редакции от 23 мая 2000 года (Национальный реестр правовых актов Республики Беларусь, 2000 г., № 52, 2/172) постановляю:

1. Утвердить прилагаемую Инструкцию 4.1.10-15-92-2005 «Санитарно-химические исследования резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами» и ввести ее в действие на территории Республики Беларусь с 01 марта 2006 г.

2. С момента введения в действие на территории Республики Беларусь Инструкции 4.1.10-15-92-2005 «Санитарно-химические исследования резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами» не применять на территории Республики Беларусь «Методические указания по санитарно-химическому исследованию резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами» № 4077-86, утверждённые заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 10 марта 1986 г.

3. Главным государственным санитарным врачам областей и г. Минска данное постановление довести до сведения всех заинтересованных и установить контроль за его исполнением.

М.И. Римжа

УТВЕРЖДЕНО
Постановление
Главного государственного
санитарного врача
Республики Беларусь
26 декабря 2005 № 258

# Инструкция 4.1.10-15-92-2005 «САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЗИН И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ КОНТАКТА С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ»

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

1. Резины, благодаря высоким эластическим свойствам в широком диапазоне температур, высокой водо- и газопроницаемости, стойкости к действию ряда контактирующих сред получили широкое применение в отраслях народного хозяйства, производящих, транспортирующих и реализующих продукты питания. В то же время химическая природа эластомеров и ингредиентов, входящих в состав резины, обусловливают возможность перехода из резин в контактирующие среды веществ, способных в ряде случаев, оказывать отрицательное влияние на здоровье людей. В связи с чем, новые рецепты резин и изделий из них, предназначенные для контакта с пищевыми продуктами, допускаются к промышленному производству только с разрешения Министерства здравоохранения Республики Беларусь после предварительной гигиенической оценки. В настоящей Инструкции изложены гигиенические требования к резиновым изделиям, предназначенным для контакта с пищевыми продуктами, порядок направления образцов для проведения гигиенических исследований резин, модельные среды, имитирующие основные классы пищевых продуктов, приведены условия приготовления вытяжек из резин, допустимые количества миграции (далее - ДКМ) токсичных и опасных исходных ингредиентов и продуктов их превращения, способных переходить из резин в контактирующие среды, химические методы их определения, порядок оформления результатов гигиенических испытаний.

2. Список ингредиентов для изготовления резин, контактирующих с пищевыми продуктами, представлен в приложении 1.

Перечень веществ, которые необходимо определять в модельных средах, и допустимые количества миграции (ДКМ) представлены в приложении 2.

Порядок проведения органолептических исследований предлагается в главе 4.

Образец дегустационной карты представлен в приложении 3.

Обоснование условий приготовления и проведения санитарно-химических анализов вытяжек из латексных уплотнительных паст представлено в приложении 4.

Перечень резин, рекомендуемых для контакта с пищевыми продуктами, представлен в приложении 5.

## 1. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Резины, предназначенные для контакта с пищевыми продуктами, подлежат государственной гигиенической регистрации и регламентации. В удостоверении государственной гигиенической регистрации на резины, контактирующие с пищевыми продуктами, должен быть указан регламент их применения.

1.2. Рецептура и шифр выпускаемых марок резин, области их применения и дополнительная обработка изделий должны быть согласованны с Министерством здравоохранения Республики Беларусь. При условии сохранения физико-механических свойств и гигиенических показателей для резин разрешается:

- корректировка содержания наполнителей и мягчителей в пределах ± 10 мас.% (за исключением фригита и фактиса темного);
- снижение дозировки вулканизирующего агента до 10 мас.% от количества регламентируемого рецептурой;
- замена белой сажи БС-100 на БС-150;
- введение в рецептуру резин красителей или замена одних на другие, допущенные Министерством здравоохранения Республики Беларусь для контакта с пищевыми продуктами, не более 1 мас.%.

1.3 Образцы резиновых изделий должны быть с однородной, гладкой, сухой, не липкой внутренней и наружной поверхностями.

Внешний вид не должен изменяться при воздействии на него соответствующих модельных растворов, имитирующих пищевые продукты, а также при контакте с пищевыми продуктами в процессе опытной эксплуатации.

1.4 Образцы изделий не должны вызывать изменений органолептических свойств соприкасающихся с ними пищевых продуктов или модельных сред. При оценке запаха и привкуса выше двух баллов изделия бракуются без проведения дальнейших исследований.

1.5 Резины, предназначенные для контакта с пищевыми продуктами, не должны выделять химических веществ в количествах, превышающих допустимые уровни миграции (ДКМ).

1.6 Резины, разрешенные Министерством здравоохранения Республики Беларусь для контакта с продуктами питания влажностью выше 15%, допускаются для изготовления резинотехнических изделий для контакта с пищевыми продуктами с влажностью ниже 15%.

1.7 К импортным изделиям предъявляются те же санитарно-гигиенические требования, как и к аналогичным изделиям отечественного производства.

## 2. ТЕКУЩИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ САНИТАРНЫЙ НАДЗОР

2.1. Текущий государственный санитарный надзор осуществляется с целью контроля за соблюдением предприятиями утвержденных рецептур резиновых изделий и технологических режимов их производства.

2.2. При осуществлении текущего государственного санитарного надзора контролируется наличие технических нормативных правовых актов на резину и изделия – ГОСТ, ОСТ, ТУ, технологический регламент, рецептурная карта с разрешенной рецептурой на изделия.

2.3. Производственными лабораториями предприятий осуществляется контроль за соответствием выпускаемой продукции гигиеническим требованиям по данной инструкции не реже 1 раза в квартал.

2.4. Каждая партия, выпускаемая заводом резиновых изделий для пищевой промышленности, должна иметь сопроводительный документ с информацией: завод-изготовитель, дата выпуска, шифр резины, номер партии и соответствующий ТНПА (ГОСТ, ТУ и др.).

2.5. Для лабораторных исследований на соответствие гигиеническим показателям берутся образцы, изготовленные по промышленной технологии:

- малогабаритные изделия с площадью поверхности до 100 $см^2$ - 20 штук;
- крупногабаритные изделия поверхностью более 100 $см^2$ - 10 штук;
- шланги, напорные рукава, резинотканевые материалы – в отрезках по 0,5 м в количестве 10 штук.

Образцы, взятые на исследование, предприятию не возвращаются. Результаты исследования доводятся до руководства предприятия.

2.6. К образцу должны быть приложены сопроводительные документы со следующими сведениями:

- наименование и назначение изделия, сфера его применения, условия эксплуатации, время контакта с пищевыми продуктами, виды продуктов питания, температура эксплуатации, соотношение поверхности изделия и контактирующей среды (S:V);
- подробная рецептура в массовых соотношениях ингредиентов с указанием для них ТНПА;
- способ изготовления, технологические режимы вулканизации последующей производственной обработки;
- дата изготовления.

2.7. Лабораторные исследования проводятся в соответствии с назначенной заказчиком программой испытаний.

## 3. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И УСЛОВИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

3.1. Образцы перед исследованиями промывают проточной водой с помощью кусочка марли, затем прополаскивают дистиллированной водой, нагретой до температуры 50-60$^0$С, и просушивают на воздухе.

В конкретных случаях может проводиться дополнительная обработка с учетом режимов, указанных в ТНПА.

3.2. При проведении исследований модельные растворы подбирают с учетом основных свойств пищевых продуктов. Вытяжки готовят в соответствии с условиями моделирования, приведенными в таблице.

Таблица моделирования условий эксплуатации резин при проведении гигиенических исследований

| № п/п | Основные виды изделий | Наименование пищевых продуктов | Модельные среды[x)] | Условия приготовления вытяжек | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Отношение общей поверхности резины (см$^2$) к объему модельной среды | Температура модельной среды при заливании, $^0$С | Температура настаивания $^0$С | Экспозиция настаивания |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | Конуса доильных аппаратов | Молоко и молочные продукты (сливки, сгущенное молоко) | Дистиллированная вода, 0,3% раствор молочной кислоты | 1:10 | 40 | 40 | 1 час |
| 2 | Шланги, шланговые трубки доильных аппаратов, установок | -//- | 0,3% раствор молочной кислоты | 1:10 | 40 | 20 | 1 час |
| 3 | Детали разделочных аппаратов | -//- | -//- | 1:10 | 40 | 20 | 1 час |
| 4 | Прокладки пастеризаторов (трубчатые, пластинчатые), прокладки сепараторов | -//- | -//- | 1:10 | 100 | 20 | 1 час |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | Прокладки, уплотнители бидонов | -//- | -//- | 1:10 | 40 | 20 | 24 часа |
| 6 | Детали прокладки уплотнения оборудования | Молочнокислые продукты | 3% раствор молочной кислоты | 1:10 | 20 | 20 | 24 часа |
| 7 | Детали, уплотнительные кольца, прокладки оборудования, прокладки в бочках, патрубки шланговые, латексные уплотнительные пасты[x)] | Консервированные продукты: мясные, рыбные, овощные, консервированные грибы, томатопродукты, плодовые полуфабрикаты | 0,5% раствор уксусной кислоты, содержащей 2% раствор хлористого натрия | 1:10 | 100 | 20 | 24 часа |
| 8 | Детали разливочных аппаратов<br><br>Шланги<br>Крышки для домашнего консервирования | Фруктово-ягодные соки, консервы<br><br>-//-<br>-//- | 0,5% раствор лимонной кислоты<br><br>-//-<br>-//- | 1:10<br><br>1:10<br>1:10 | 20<br><br>100<br>100 | 20<br><br>20<br>20 | 1 час<br><br>1 час<br>10 суток |
| 9 | Детали и прокладки к кофеваркам, электросамоварам, соковаркам, термосам | Пищевые продукты в процессе термической обработки: чай, кофе и т.д. | Дистиллированная вода | 1:10 | 100 | 20 | 24 часа[xx)] |
| 10 | Детали и прокладки к сковородам, пищеварным котлам | Готовые блюда: супы, бульоны и т.п. | 0,1% раствор уксусной кислоты, содержащий 1% хлористого натрия | 1:10 | 100 | 20 | 24 часа[xx)] |
| 11 | Детали, кольца, прокладки пастеризаторов, сепараторов, уплотнение дозировочных насосов | Жиры, жировые продукты | Дистиллированная вода<br>Растительное масло[xxxx] | 1:10<br>1:10 | 100<br>100 | 20<br>20 | 24 часа<br>24 часа |
| 12 | Детали разливочных аппаратов:<br><br>Шланги<br><br>Прокладка | Вода, безалкогольные напитки<br><br>Вода, безалкогольные напитки<br><br>-//- | Дистиллированная вода<br><br>Дистиллированная вода<br><br>-//- | 1:10<br><br>1:10<br><br>1:10 | 20<br><br>20<br><br>20 | 20<br><br>20<br><br>20 | 1 час<br><br>1 час<br><br>24 часа |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13 | Детали разливочных аппаратов:<br><br>Шланги | Пиво<br><br>Пиво | 6% раствор этилового спирта<br><br>-//- | 1:10<br><br>1:10 | 20<br><br>20 | 20<br><br>20 | 1 час<br><br>1 час |
| 14 | Детали разливочных аппаратов:<br><br>Прокладки<br><br>Шланги | Вино<br><br>Вино<br><br>Вино | 20% раствор этилового спирта<br><br>-//-<br><br>-//- | 1:10<br><br>1:10<br><br>1:10 | 20<br><br>20<br><br>20 | 20<br><br>20<br><br>20 | 1 час<br><br>24 часа<br>1 час |
| 15 | Детали разливочных аппаратов:<br><br>Прокладки оборудования<br><br>Шланги | Водка, коньяк, др. алкогольные напитки<br><br>То же<br><br>-//- | 40% раствор этилового спирта<br><br>То же<br><br>-//- | 1:10<br><br>1:10<br><br>1:10 | 20<br><br>20<br><br>20 | 20<br><br>20<br><br>20 | 1 час<br><br>24 часа<br><br>1 час |
| 16 | Детали оборудования пищевого машиностроения при соотношении общей поверхности резинового изделия ($см^2$) к объему среды (мл) в течение часа<br><br>1:100<br>1:1000 и более | Меласса<br><br>Крахмальное молоко<br>Дрожжевая суспензия<br>Глютен кукурузный, пшеничный<br>Другие среды и соответствующие им модельные р-ры согласно п.п. 1-15 настоящей таблицы | 3% раствор молочной кислоты<br>Дистиллированная вода<br><br>То же<br><br>-//- | <br><br><br><br><br>1:10<br>1:100 | <br><br><br><br><br>В соответствии с условием эксплуатации | <br><br><br><br><br>20<br>20 | <br><br><br><br><br>1 час<br>1 час |

Примечания:

X) Во всех случаях проведения санитарно-химических исследований вытяжек обязательной модельной средой является дистиллированная вода.

XX) Прокладки к кастрюлям-скороваркам и пищевым котлам заливают кипящей модельной средой, кипятят в течение одного часа, а затем настаивают при комнатной температуре в течение 3-х часов, после чего проводят исследования.

XXX) Латексную уплотнительную пасту для консервных банок испытывать согласно приложения 5.

XXXX) Перед приготовлением вытяжек растительное масло фильтруют через складчатый фильтр в воронке с подогревом или в сушильном шкафу при температуре 35-40$^0$С.

3.3. При исследовании резин, контактирующих с пищевыми продуктами питания опосредованно через воздушную среду (детали для внутренней камеры домашних холодильников и т.п.), образцы помещают в герметиче-

ски закрытую стеклянную емкость (эксикатор) с известным объемом. Соотношение площади поверхности образца ($см^2$) к объему воздуха ($см^3$) берется 1:30.

Длительность экспозиции – 10 суток при комнатной температуре.

Модельные среды не менее 0,5 л и пищевые продукты 0,5 л или 0,5кг в открытых стаканах ставят внутрь эксикатора вблизи образцов резин. Извлеченные из эксикатора среды и продукты подвергаются сразу органолептическим и химическим исследованиям, изложенным в разделах 4, 5.

3.4. Исследуемый образец помещают в стеклянный сосуд с притертой пробкой или плотно закрывающейся стеклянной пластинкой, заполненный модельной средой соответствующей температуры. Поверхность изделий со всех сторон должна соприкасаться с жидкостью.

При исследовании напорных рукавов, армированных шлангов, контейнеров (прорезиненных с одной стороны), модельный раствор заливают вовнутрь.

В течение всего времени настаивания вытяжку следует периодически перемешивать.

3.5. Параллельно с вытяжкой из образцов резины подготавливают в аналогичных условиях контрольную пробу (модельная среда без резины).

3.6 Органолептические исследования проводят в соответствии с разделом 4 настоящей инструкции. По результатам испытаний составляется дегустационная карта по указанной форме (приложение 3).

3.7 Химические исследования проводятся в соответствии с разделом 5 настоящей инструкции.

3.8. После извлечения образца резины из модельной среды отмечают визуально прозрачность вытяжек, наличие осадка, опалесценции и окраски. При появлении изменений модельной среды после экспозиции образец признается непригодным; дальнейшие испытания образца не проводятся. Допускается слабая опалесценция для резин на основе натурального каучука.

3.9. Для выяснения возможности выделения летучих веществ из резин, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами влажностью до 15%, в эксикатор (диаметром 29 см) помещают образец резины площадью 250 $см^2$, на который кладут 100г сухарей из белой не сдобной булки, и закрывают крышкой эксикатора. После экспозиции 1час определяют наличие постороннего запаха пищевого продукта.

## 4. ПРОВЕДЕНИЕ ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ.

4.1 Органолептическому исследованию подвергаются модельные среды (пищевые продукты).

4.2 В дегустации участвуют лица (не менее пяти), которые могут четко различить запах, вкус и привкус в образцах.

4.3 Отбор дегустаторов проводится на основании их способности определять вкус следующих водных растворов в концентрации г на 100 мл:

| | | |
|---|---|---|
| Сладкий | сахароза | 0,8 |
| Соленый | хлористый натрий | 0,25 |
| Кислый | лимонная кислота | 0,03 |
| | или винная | 0,016 |
| Горький | кофеин | 0,004 |
| | или хинин (хлоргидрат) | 0,0002 |
| Запах: | уксусная кислота | 0,09% |
| | хлороформ | 0,05% |
| | водный раствор этилацетат | 0,007% |

Для участия в дегустации считаются пригодными лица, определяющие указанные эталоны.

4.4. При органолептическом исследовании водных вытяжек определяют наличие мути, осадка, постороннего запаха, вкуса или привкуса.

1. Мутность вытяжек характеризуют описательно: слабая опалесценция, опалесценция, сильная опалесценция, слабая муть, заметная муть, сильная муть.

2. Осадок характеризуется по его величине: ничтожный, незначительный, заметный, большой. Дополнительно отмечают его свойства: кристаллический, аморфный. Отмечают цвет осадка: белый, серый, бурый и т.п.

3. Запах и его интенсивность определяют сразу же после окончания соответствующей экспозиции в водных вытяжках из исследуемого образца при комнатной температуре и температурах, предусмотренных условиями моделирования, путем закрытой дегустации, исключающей обмен мнениями между дегустаторами, методом «расширенного треугольника».

При определении запаха исследуемые вытяжки и контрольные модельные растворы должны иметь одинаковую температуру.

Для исследования запаха и привкуса вытяжек в четыре колбы с притертыми пробками вместимостью по 100мл вносят: в три колбы по 50мл контрольной пробы, а в одну – 50мл исследуемой пробы. Предварительно каждому дегустатору предлагают открыто ознакомиться с запахом контрольного раствора. Для этого одну из трех колбочек с контрольным раствором тщательно взбалтывают, открывают пробку и предлагают слегка втянуть в нос воздух из колбы у самого горла. После этого проводят закрытую дегустацию растворов в оставшихся трех колбочках, чтобы выявить наличие запаха исследуемой пробы. Для определения привкуса набирают в рот 10-15мл заведомо известной пробы, держат во рту несколько секунд, а затем сплевывают. Точно также поступают с остальными растворами.

Каждый дегустатор заносит результаты исследования в индивидуальную дегустационную карту (приложение 3) и подписывает ее. Из полученных от каждого дегустатора результатов определения интенсивности запаха выводят среднее арифметическое значение, выраженное целым числом.

Характер запаха выражают описательно, например, фенольный, ароматический, посторонний неопределенный и т.д.

4.Вкус и привкус определяют аналогично определению запаха, методом закрытой дегустации, только в модельных растворах из исследуемого изделия при комнатной температуре и при температуре около $40^0$С по сравнению с контрольными растворами.

При этом в рот набирают 10-15мл контрольной воды, держат во рту несколько секунд (не проглатывая), затем воду сплевывают, точно так же поступают с исследуемыми растворами.

Привкус характеризуют словами: горьковатый, щиплющий, нефтепродуктов, посторонний, неопределенный и т.д. Интенсивность привкуса выражают словами: слабый привкус, ясно выраженный, сильный.

Определение интенсивности запаха и привкуса водных вытяжек

Таблица 1

| Интенсивность запаха, привкуса, в баллах | Характеристика | Проявление запаха и привкуса |
|---|---|---|
| 0 | Никаких изменений запаха и привкуса | Отсутствие ощутимого запаха и привкуса |
| 1 | Очень слабый запах, привкус (едва уловимый) | Запах, привкус, обычно не замечаемые, но обнаруживаемые опытным дегустатором |
| 2 | Слабый запах, привкус | Запах, привкус, обнаруживаемые неопытным дегустатором, если обратить на них его внимание |
| 3 | Заметный запах, привкус | Запах, привкус, легко замечаемые и могущие вызвать неодобрительные ощущения |
| 4 | Отчетливый запах, привкус | Запах, привкус обращающие на себя внимание, и вызывающие отрицательные ощущения |
| 5 | Очень сильный запах, привкус | Настолько сильный запах, привкус, что вызывают неприятные ощущения. |

Результат исследования каждый дегустатор заносит в индивидуальную дегустационную карту (приложение 3).

Из результатов определения интенсивности запаха, привкуса, полученных от каждого дегустатора, выводят их среднее арифметическое значение.

Пример: дегустаторы определили наличие запаха интенсивностью: 0; 1; 2; 2; и 1балл. Десятые доли до 0,5 отбрасываются, а от 0,5 и выше - округляются до целого значения следующего балла. В приведенном примере интенсивность запаха будет равна 1 баллу.

При оценке «заметные» и «сильные» нарушения органолептических изменений вытяжек, образец признается непригодным для контакта с пищевыми продуктами. Запах и привкус выражаются в баллах (таблица 1). При оценке образца выше 2,0 баллов образец не допускается для указанных целей.

## 5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ИЗ РЕЗИН

Методики, изложенные в настоящей Инструкции, основаны на современных методах анализа: хроматографических, атомно-абсорбционных, спектрофотометрических и др. Данные методики высокочувствительны и селективны, позволяют определять вещества ниже допустимых уровней.

- (ГЖХ) Метод основан на экстракции вещества из пробы, очистке, хроматографическом разделении на набивной или капиллярной колонке, фиксировании последовательно выходящих искомых компонентов с использованием соответствующего детектора газового хроматографа.
- Атомно-абсорбционный метод анализа основан на измерении поглощения излучения резонансной длины волны атомным паром определяемого элемента, образующегося в результате пламенной или электротермической атомизации анализируемой пробы в графитовой печи спектрометра.
- (СФ) Метод основан на определении концентрации искомого вещества в растворе по величине оптической плотности раствора, измеренной с использованием спектрофотометра или фотоэлектроколориметра.
- Общие приемы работы методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Данный метод используется для определения ускорителей вулканизации резин, стабилизаторов (антиоксидантов), пластификаторов и других ингредиентов в вытяжках из резин.

Краткое описание метода.

Тонкослойная хроматография занимает особое место среди методов разделения благодаря простоте и доступности оборудования.

ТСХ - вид жидкостной хроматографии, в которой роль подвижной фазы (ПФ) выполняет жидкая фаза, а разделение смеси веществ происходит на тонком слое сорбента по мере ее продвижения.

При ТСХ применяют два основных типа пластинок: с закрепленным и незакрепленным (насыпным) слоями.

Пластины с закрепленным слоем готовят, нанося на материал подложки (полоски стекла, алюминиевой фольги) суспензию мелкоразмолотого хроматографического материала в воде или органическом растворителе. К суспензии обычно добавляют связующее вещество для закрепленного слоя (например, крахмал). В некоторых случаях, когда присутствие связующего звена отрицательно сказывается на результатах анализа, его не добавляют в суспензию. Примером пластинок с закрепленным слоем силикагеля являются пластинки «SILUFOL» (Чехия) и «Сорбфил» (Россия).

Хроматографические пластинки перед применением рекомендуется активировать нагреванием в сушильном шкафу в течение 30 минут при температуре 100-110$^0$С, но их можно применять и без активирования. В процессе нагревания из слоя силикагеля удаляются пары воды, но они быстро проникают снова в сорбент, если активированные пластины не помещаются в эксикатор с серной кислотой (эквилибрация с окружающей средой наступает уже в первые минуты).

Перед хроматографией пластинки рекомендуется промыть с целью удаления примесей, случайно попавших в силикагель. После промывки пластинку сушат в токе теплого воздуха или в сушильном шкафу при 100-110$^0$С в течение 30минут.

Пластинки с незакрепленным слоем готовят из сухого сорбента, разравнивая его по стеклянной пластинке до получения слоя одинаковой толщины.

Возможно приготовление пластинок в лабораторных условиях:

Стеклянные пластинки тщательно моют водой, содой, хромовой смесью, дистиллированной водой и сушат в вертикальном положении. Для обезжиривания стеклянных пластинок используется этиловый спирт или эфир. Расход этилового спирта для обработки одной пластинки размером 90х120мм или 120х180мм – 5мл.

- Приготовление пластинок с тонким слоем силикагеля.

В ступке смешивают 6,9 г предварительно растертого и просеянного через сито 100меш. силикагеля КСК (ГОСТ 3956-76), 0,7г медицинского гипса с 18 мл дистиллированной воды, которую добавляют небольшими порциями при перемешивании. Смесь тщательно растирают до получения сметанообразной массы и приготовленную сорбционную массу равномерно наносят на чистую сухую поверхность стеклянных пластин (примерно 3-5 штук) размером 90х120мм или 120х180мм. Сушат пластинки на воздухе при комнатной температуре на горизонтальной поверхности в течение суток, хранят в эксикаторе над слоем силикагеля;

- Приготовление пластинок с тонким слоем оксида алюминия (закрепленный слой).

25г оксида алюминия (для хроматографии П степени активности) и 1,25г гипса предварительно просеянного через сито 100меш., смешивают в ступке и растирают с 500мл дистиллированной воды до получения однородной массы. Массу наносят равномерным слоем на 10-12 стеклянных пластинок и сушат на воздухе на горизонтальной поверхности;

- Приготовление пластинок с тонким слоем оксида алюминия (незакрепленный слой).

На стеклянную пластинку 80х120мм насыпают оксид алюминия и разравнивают ее металлическим валиком, который имеет на концах утолщение по радиусу, равное 1мм.

Нанесение вещества производится с помощью капилляров, тонко градуированных пипеток, микрошприцев. Анализируемые вещества наносят в одну точку на линию старта в виде пятен диаметром не более 0,5см или полоской длиной 8-10мм, шириной 2-4мм на расстоянии 1,5-2,0см от нижнего края пластинки для того, чтобы составленные их совокупностью тонкие линии нанесенных веществ не были погружены в разделяющую смесь. Справа и слева от пробы наносят растворы «свидетелей» - стандартные растворы искомых веществ в количествах, соответствующих диапазону определяемых концентрацией.

Хроматографирование осуществляется методом восходящего разделения в хроматографических камерах. В камеру наливается ПФ (разделяющая смесь) до высоты примерно 0,5-1см и закрывается односторонне пришлифованной крышкой для того, чтобы не происходила утечка паров растворителя. Под действием капиллярных сил ПФ движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты анализируемой смеси, что приводит к их разделению.

Пластинку в камере выдерживают до тех пор, пока фронт растворителя не достигнет верхнего края пластины. Разделительный путь – расстояние от места с нанесенными образцами (старт) до фронта растворителя – обычно равен 10см. Если однократного восхождения растворителей недостаточно для разделения анализируемой смеси на компоненты, применяют ступенчатый метод разделения с использованием двух, а иногда и большего количества разделяющих смесей друг за другом.

Важным фактором, влияющим на процесс разделения, является степень насыщения хроматографических камер парами разделяющей смеси. Насыщение камеры производят следующим образом. Обе боковые и задняя стенки обкладываются цельной полоской фильтровальной бумаги, касающейся растворителя на дне камеры и пропитанной им. Камера закрывается,

после чего происходит насыщение ее замкнутого пространства в течение 0,5-2часов. Только по истечении этого периода на короткое время в камеру быстро помещается хроматографическая пластинка.

По окончании хроматографирования пластинку вынимают, отмечают границу подъема ПФ (линия фронта растворителя) и сушат на воздухе

Определяемые вещества на пластинке обнаруживают одним из двух способов:

1) пластинку просматривают в УФ свете при длинах волн 254 или 366 нм, отмечая цвет и контуры светящихся пятен, для этого в адсорбент предварительно (в процессе изготовления пластин) вносится специальное флюоресцирующее вещество, проникающее в макроструктуру сорбента: если на поверхности пластин располагается фракция вещества, то прикрываемая ею зона пластины не светится. Это позволяет обвести тонкой иглой соответствующую фракцию для дальнейшего аналитического исследования

2) пластинку опрыскивают (проявляют) соответствующими для каждого класса соединений проявляющими реагентами. Расход проявляющего реагента для анализа вещества на одной пластинке – 0,01л.

Определяемые вещества проявляются в виде окрашенных пятен. Положение пятен на хроматограмме характеризуется величиной индекса удерживания или Rf – Ratio of Fronts (от англ. Rate – соотношение и Fronts – фронт).

Rf – является качественной характеристикой положения вещества специфичной для него в выбранных хроматографических условиях.

Rf – это отношение расстояния от линии старта до центра зоны (пятна) к расстоянию, пройденному фронтом растворителя от линии старта.

На рис. 1 представлена хроматограмма и расчет величины Rf.

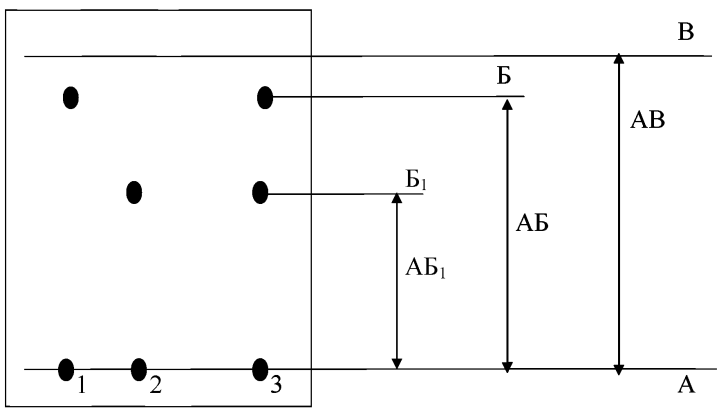


Рис.1. Схема разделения смеси вещества

А – линия старта

Б и $Б_1$ – центры локализации зон (пятен) веществ

В – линия фронта

1, 2 – точки нанесения индивидуальных веществ («свидетели»)

3 – точка нанесения смеси веществ 1, 2

$$Rf = \frac{АБ}{АВ} \qquad Rf_1 = \frac{АБ_1}{АВ}$$

Понятно, что АБ и $АБ_1$ не могут быть больше АВ и значения Rf лежат в пределах от нуля до единицы. Поскольку значение Rf в значительной степени зависит от качества сорбентов, чистоты растворителей, температуры, насыщенности камеры и других факторов – стандартное вещество («свидетель») в том же растворителе наносится на стартовую линию рядом с анализируемой пробой и, таким образом, хроматографируется в тех же условиях. Влияние различных факторов на все вещества при этом одинаково, поэтому совпадение Rf и окраски компонента пробы и одного из «свидетелей» дает основание для отождествления веществ с учетом возможных наложений.

Количественные определения в ТСХ могут быть сделаны или непосредственно на пластинке, или после удаления вещества с пластинки.

Количественное определение анализируемых веществ.

Содержание вещества в пробе на хроматограмме определяют двумя путями:

1) путем визуального сравнения размера и интенсивности окраски определяемого вещества в пробе с интенсивностью окраски и размером пятен «свидетелей» и выражают по формуле:

$$A = \frac{a}{v} \times 1000,$$

где: А – искомое количество вещества в вытяжке, мг/л;

а – количество вещества в исследуемом объеме в мг, вычисленное как среднее по результатам не менее двух определений;

V- объем вытяжки, взятой для экстракции, мл.

2) по графику зависимости между логарифмом количества вещества в пробе и корнем квадратным из площади пятна $\lg A = \sqrt{S}$

Для построения градуировочного графика готовят серию растворов с точно известной концентрацией (5-6 концентраций). Растворы наносят на пластинку, хроматографируют и проявляют. На проявленную пластинку помещают прозрачную бумагу (кальку) и обрисовывают контуры пятен. Затем с помощью миллиметровой бумаги подсчитывают площадь пятен и строят калибровочный график. По построенному графику рассчитывают содержание вещества в исследуемой пробе.

Количественное определение можно также осуществлять по измерению интенсивности окрашенного света с помощью денситометрии по ка-

либровочному графику или калибровочному коэффициенту. Для этой цели используют приборы – денситометры типа ERZ – 65 м, БИАН-170 и др.

Запись спектрограмм ведут согласно инструкции, прилагаемой к прибору.

## 5.1. Определение ускорителей вулканизации и продуктов их превращения

При изготовлении «пищевых» резин и изделий из них наиболее широко применяют следующие классы ускорителей вулканизации:

а) тиурамы и производные дитиокарбаминовой кислоты:

- тиурам Д, тиурам Е, тиурам ЭФ, цимат, этилцимат, вулкацит-П-экстра Н (продукт распада моноэтиланилин);

б) производные 2-меркаптобензтиазола:

- альтакс (тиазол 2 МБС), каптакс (тиазол БМ), сульфенамид Ц;

в) серосодержащие ускорители:

- дитиоморфолин;

г) гуанидины:

- дифенилгуанидин.

В данном разделе представлены методики определения ускорителей и возможных продуктов их превращения в вытяжках из резин методом ТСХ.

### 5.1.1. Определение ускорителей вулканизации группы тиурамов и производных дитиокарбаминовой кислоты (тиурамы, цимат, этилцимат, вулкацит-П-экстра Н)

#### 1. Общие сведения

В резинах, содержащих тиурамные ускорители, при вулканизации в присутствии оксида цинка образуются цинковые соли дитиокарбаминовой кислоты, соответствующие введенному ускорителю.

Краткие характеристики ускорителей вулканизации:

Тиурам Д

$C_6H_{12}N_2S_4$ Молекулярная масса – 240,41

Тиурам Д (тетраметилтиурамдисульфид) – порошок белого цвета с серым оттенком. Температура плавления – 156$^0$С. Растворим в хлороформе, скипидаре, бензоле, сероуглероде. Относится ко 2 классу опасности.

Тиурам Е

$C_{10}H_{20}N_2S_4$ Молекулярная масса – 296,52

Тиурам Е (тетраэтилтиурамдисульфид) – порошок белого цвета. Температура плавления – 173$^0$С. Растворим в хлороформе, бензоле, ограниченно в бензине, спирте.

Тиурам ЭФ

$C_{18}H_{20}N_2S_4$ Молекулярная масса –392,61

Тиурам ЭФ (диэтилдифенилтиурамдисульфид) – порошок белого цвета с кремовым оттенком. Температура плавления – 174$^0$С. Растворим в бензоле, ацетоне, хлороформе. Относится к 3 классу опасности.

Цимат

$[(CH_3)_2NCSS]_2Zn$ Молекулярная масса – 313,86

Цимат (диметилдитиокарбамат цинка) – порошок белого цвета. Температура плавления –240-250$^0$С. Растворим в разбавленных щелочах, плохо растворим в ароматических и хлорированных растворителях.

Этилцимат

$[(C_2H_5)_2NCSS]_2Zn$ Молекулярная масса – 361,89

Этилцимат (диэтилдитиокарбамат цинка) – порошок белого цвета. Температура плавления 173-174$^0$С. Растворим в хлороформе, бензоле.

Вулкацит-П-экстра-Н

$[(C_4H_5)_2NCSS]_2$ Zn Молекулярная масса – 457,99

Вулкацит-П-экстра-Н (диэтилдифенилдитиокарбамат цинка) – порошок белого цвета. Температура плавления – 205-208$^0$С. Растворим в бензоле, хлороформе.

## 2. Принцип метода

Методика, представленная в настоящей Инструкции, основана на предварительном выделении ускорителей вулканизации из вытяжек путем экстрагирования органическими растворителями, концентрирования и хроматографирования в тонком слое.

## 3. Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы

При выполнении измерений должны применяться следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

| | |
|---|---|
| Весы аналитические типа ВЛА-200 | ГОСТ 24104-2001 |
| Набор гирь Г-2-210 | ГОСТ 7328-2001 |

Шкаф сушильный электрический обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до 150$^0$С с температурной погрешностью $\pm 5^0$С

| | |
|---|---|
| Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0-100$^0$С, цена деления 1$^0$С | ТУ 25-2021-003-88 |
| Холодильник Либиха | ГОСТ 25336-82 |
| Баня водяная | ГОСТ 9147-80 |
| Колбы мерные на 100 мл | ГОСТ 1770-74 |
| Колбы плоскодонные конические | ГОСТ 25336-82 |
| Воронки делительные ВД2-250 | ГОСТ 25336-82 |
| Цилиндры мерные, вместимостью 10-250 | ГОСТ 1770-74 |

Микрошприцы МШ-10

Аппарат для встряхивания проб типа АВУ-6С

Сита лабораторные ТУ 3618-001-39436682-98

Ступки фарфоровые ГОСТ 9147-80

Ротационный испаритель IKA RV05 basic, (Германия)

Стеклянные сосуды с притертой пробкой или с плотно закрывающейся стеклянной пластинкой (емкости для приготовления вытяжек из резин)

Стеклянные камеры для ТСХ с притертыми крышками

Распылитель стеклянный с грушей

Пластины для ТСХ «Silufol» (Чехия) или «Сорбфил» (Россия) размером 15х15 или 20х20см

Фильтры обеззоленные ТУ 6-09-1678-86

Необходимые реактивы и растворы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-88
2. Диоксан по ГОСТ 10455-80
3. Циклогексан по ГОСТ 14198-78
4. Четыреххлористый углерод, ГОСТ 20288-74
5. Дитизон по ГОСТ 10165-79; 0,05% раствор в четыреххлористом углероде
6. Метилен хлористый по ГОСТ 9968-86
7. Гексан по ТУ 6-09-3375-78
8. Бензол по ГОСТ 5955-75
9. Эфир диэтиловый (серный) по ТУ 2600-001-43852015-02
10. Натр едкий по ГОСТ 2263-79, 40%-ный раствор
11. Медь сернокислая по ГОСТ 4165-78, 5% водный раствор
12. Висмут азотнокислый основной по ГОСТ 4110-75
13. Кислота уксусная ледяная ч.д.а. по ГОСТ 61-75, 10% раствор
14. Калий иодистый по ГОСТ 4232-74
15. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77
16. 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид по ТУ 6-09-05-889-78, 1% спиртовой раствор
17. Нингидрин по ТУ 6-09-2737-75
18. Кадмий уксуснокислый по ГОСТ 5824-79
19. Медь азотнокислая по ТУ 6-09-3757-74
20. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87
21. Системы подвижных фаз:
    - 21.1. Смесь диоксана и циклогексана (3:7)
    - 21.2. Смесь бензола и хлористого метилена или хлороформа (4:1)
    - 21.3. Смесь гексана и хлористого метилена (2:3)
    - 21.4. Смесь четыреххлористого углерода и диэтилового эфира (24:1)
    - 21.5. Метилен хлористый или хлороформ (2-ступенчатое хроматографирование)
22. Проявляющие (окрашивающие) реагенты.
    - 22.1. Дитизон – 0,05% раствор в четыреххлористом углероде.

22.2. Реагент Драгендорфа. Способ приготовления:

Реактив А. Растворяют 0,85 г основного азотнокислого висмута в 10 мл ледяной уксусной кислоты и 40 мл дистиллированной воды.

Реактив Б. Растворяют 8 г иодистого калия в 20 мл дистиллированной воды.

Смешивают растворы А и Б. Полученный раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Реактив В. Готовят непосредственно перед употреблением: к 1 мл смеси растворов А и Б добавляют 10 мл дистиллированной воды, 2,0 мл ледяной уксусной кислоты и затем по каплям концентрированную соляную кислоту, пока раствор не станет прозрачным.

Раствор В используют для проявления хроматограммы, устойчив несколько дней.

22.3. 2,6-дихлорхинон-4-хлорамид – 1%-ный спиртовой раствор.

22.4. Модифицированные растворы нингидрина.

Способы приготовления

I. Раствор 1: 0,1г нингидрина растворяют в 50 мл этилового спирта и добавляют 10 мл уксусной кислоты.

Раствор 2: 0,5г меди азотнокислой растворяют в 50 мл этилового спирта.

Перед употреблением смешивают растворы 1 и 2 в соотношении 50:3.

II. 0,5 г нингидрина и 0,5 г кадмия уксуснокислого растворяют в 100мл 10%-го раствора уксусной кислоты в этиловом спирте.

22.5. Медь сернокислая - 5% раствор водный.

23. Стандартные растворы ускорителей в хлороформе с концентрацией 100 мкг/мл.

Могут быть использованы другие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы по техническим и метрологическим характеристикам не уступающие указанным в настоящей Инструкции, не влияющие на результат измерения.

## 4.Требования безопасности

Проведение измерений должно выполняться согласно требованиям правил безопасной работы в химических лабораториях и инструкций по эксплуатации приборов.

## 5.Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, медицинское или техническое, изучившие правила безопасной работы в химических лабораториях и настоящую Инструкцию.

6.Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для разных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха $20 \pm 5^0$C;

атмосферное давление 84,0-106,7кПа (630-800 мм рт.ст.);

влажность воздуха не более 80% при температуре $25^0$C.

7. Ход определения

Подготовку хроматографических камер и пластинок необходимо проводить по разделу 5 «Общие приемы работы методом ТСХ» настоящей Инструкции.

Для определения ускорителей 100 мл вытяжки экстрагируют в делительной воронке 3 раза по 5 минут, используя 20 мл хлороформа на каждую экстракцию. После каждой экстракции смеси дают расслоиться. Объединенные хлороформные экстракты собирают в колбу для отгонки растворителя или в выпарительную чашку, профильтровав их через сухой бумажный фильтр.

Затем из экстракта удаляют растворитель до объема 0,1-0,3 мл (из колбы растворитель отгоняют с холодильником Либиха на водяной бане с температурой $85^0$C, или на ротационном испарителе; из чашки – испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу).

Хроматографирование на пластинках (силикагель+гипс) или типа «Силуфол» осуществляется согласно разделу 5, используя при этом ПФ и проявляющие (окрашивающие) реагенты сводной табл. 1 (приложение 6)

Количественное определение осуществляют по разделу 5.

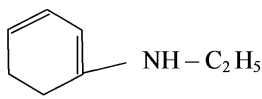
Предел обнаружения 0,025мг/л.

5.1.2. Определение продукта распада ускорителя вулканизации вулкацита-П-экстра Н - моноэтиланилина.

При термическом распаде ускорителей, производных дитиокарбаминовой кислоты, возможно образование вторичных аминов (моноэтиланилина).

Моноэтиланилин–продукт термического распада вулкацита-П-экстра-Н.

Моноэтиланилин – жидкость от желтого до светлокоричневого цвета (перегнанный – бесцветен) с молекулярной массой 121,18 и структурной формулой




Растворим в органических растворителях, умеренно в воде, не растворим в щелочах.

## 2. Принцип метода

Методика, представленная в настоящей Инструкции, основана на предварительном выделении ускорителей вулканизации из вытяжек путем экстрагирования органическими растворителями, концентрирования и хроматографирования в тонком слое.

## 3. Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы

При выполнении измерений должны применяться следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

Весы аналитические типа ВЛА-200 по ГОСТ 24104-2001

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2,
пределы 0-100град С, цена деления $1^0$С ТУ 25-2021-003-88

Набор гирь Г-2-210 ГОСТ 7328-2001

Шкаф сушильный электрический обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до $150^0$С с температурной погрешностью $\pm 5^0$С

Холодильник Либиха ГОСТ 25336-82

Баня водяная ГОСТ 9147-80

Колбы мерные на 100 мл ГОСТ 1770-74

Колбы плоскодонные конические ГОСТ 25336-82

Воронки делительные ВД2-250 ГОСТ 25336-82

Цилиндры мерные, вместимостью 10-250 ГОСТ 1770-74

Микрошприцы МШ-10

Аппарат для встряхивания проб типа АВУ-6С

Насос водоструйный ГОСТ 25336-82

Ротационный испаритель IKA RV05 basic, (Германия)

Колбы круглодонные ГОСТ 25336-82

Чашки выпарительные фарфоровые ГОСТ 9147-80Е

Стеклянные камеры для ТСХ с притертыми крышками

Стеклянные сосуды с притертой пробкой или с плотно закрывающейся стеклянной пластинкой (емкости для приготовления вытяжек из резин)

Распылитель стеклянный с грушей

Пластины для ТСХ «Silufol» (Чехия) или «Сорбфил» (Россия) размером 15х15 или 20х20 см

Бумага индикаторная универсальная для контроля pH

Фильтры обеззоленные ТУ 6-09-1678-86

### Необходимые реактивы

1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
2. Хлороформ по ГОСТ 20015-88
3. Метилен хлористый по ГОСТ 9988-84
4. Бензол по ГОСТ 5955-75
5. 2,6-дихлорхинон-4-хлорамид по ТУ 6-09-05-869-78

6. п-нитроанилин по ТУ 6-09-258-77
7. Натрий азотистокислый (нитрит натрия) по ГОСТ 4197-74
8. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77
9. Подвижная фаза: смесь хлороформа, хлористого метилена и бензола (10:10:30)
10. Проявляющие (окрашивающие) реагенты

2,6-дихлорхинон-4-хлорамид – 1% спиртовой раствор (хранить в темном месте, устойчив в течение двух недель).

Диазотированный п-нитроанилин.

Способ приготовления: 0,7г п-нитроанилина растворяют в 9мл концентрированной соляной кислоты и затем доводят объем раствора до 100 мл дистиллированной водой. Непосредственно перед употреблением 4 мл п-нитроанилина по каплям и при охлаждении добавляют к 5мл 1% водяного раствора нитрита натрия.

## 4.Требования безопасности

Проведение измерений должно выполняться согласно требованиям правил безопасной работы в химических лабораториях и инструкций по эксплуатации приборов.

## 5.Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, медицинское или техническое, изучившие правила безопасной работы в химических лабораториях и настоящую Инструкцию.

## 6.Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для разных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха $20 \pm 5^0$C;

атмосферное давление 84,0-106,7кПа (630-800 мм рт.ст.);

влажность воздуха не более 80% при температуре $25^0$C

## 7. Ход определения

Подготовку хроматографических камер и пластинок необходимо проводить по разделу 5 «Общие приемы работы методом ТСХ» настоящей Инструкции.

Вытяжки кислого характера перед экстракцией подщелачивают 40% раствором едкого натра до pH 10-11 по универсальной индикаторной бумаге.

Для определения моноэтиланилина 100мл вытяжки экстрагируют в делительной воронке 3 раза по 5 минут, используя 20 мл хлороформа на каждую экстракцию. После каждой экстракции смеси дают расслоиться. Объе-

диненные хлороформные экстракты собирают в колбу для отгонки растворителя или в выпарительную чашку, профильтровав их через сухой бумажный фильтр.

Затем из экстракта удаляют растворитель до объема 0,1-0,2мл (из колбы растворитель отгоняют с холодильником Либиха на водяной бане с температурой $85^0$С, из чашки – испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу).

Сконцентрированный до 0,1-0,2мл хлороформенный раствор моноэтиленилина переносят на хроматографическую пластинку типа «Силуфол» по разделу 5, хроматографируют в подвижной фазе – смесь хлороформа, хлористого метилена и бензола (10:10:30).

При проявлении хроматографических пластинок диазотированным пара-нитроанилином – окраска пятна оранжевая, а при проявлении 2,6 дихлорхинон-4-хлоримидом – синяя.

Величина Rf в используемой подвижной фазе равна $0,55 \pm 0,02$.

Предел обнаружения – 0,05мг/л.

### 5.1.3. Определение ускорителей вулканизации производных 2-меркаптобензтиазола (альтакс, каптакс, сульфенамид Ц)

К производным 2-меркаптобензтиазола относятся ускорители вулканизации класса тиазола (альтакс, каптакс) и сульфенамида.

В процессе вулканизации в резинах, содержащих ускорители класса тиазола и сульфенамида, наиболее вероятными продуктами их превращения являются каптакс и альтакс. Эти соединения необходимо определять при исследовании любых «пищевых» резин, в рецептуре которых используются ускорители производных 2-меркаптобензтиазола.

Альтакс Молекулярная масса – 332,5

Альтакс (тиазол 2 МБС) (дибензтиазолдисульфид) – порошок от белого до светло-желтого цвета. Температура плавления – $175^0$С. Растворим в бензоле, толуоле, хлороформе, сероуглероде. Слабо растворим в спирте, воде, разбавленных кислотах.

Каптакс Молекулярная масса – 167,25

Каптакс (2-меркаптобензтиазол) – порошок от светло-желтого до желтого цвета. Температура плавления – 170–$180^0$С. Растворим в хлороформе, ацетоне, щелочах. Не растворим в бензине, холодной воде, слабо растворим в горячей воде.

Сульфенамид Ц Молекулярная масса – 258,36

Сульфенамид Ц (N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид) – порошок кремового или желто-белого цвета. Температура кипения $103^0$С. Растворим почти во всех органических растворителях. Не растворим в воде, разбавленных кислотах и щелочах.

## 2. Принцип метода

Методика, представленная в настоящей Инструкции, основана на предварительном выделении ускорителей вулканизации из вытяжек путем экстрагирования органическими растворителями, концентрирования и хроматографирования в тонком слое.

## 3. Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы

При выполнении измерений должны применяться следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

Весы аналитические типа ВЛА-200 по ГОСТ 24104-2001

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0-100$^0$С, цена деления 1$^0$С ТУ 25-2021-003-88

Набор гирь Г-2-210 ГОСТ 7328-2001

Шкаф сушильный электрический обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до 150$^0$С с температурной погрешностью ±5$^0$С

Холодильник Либиха ГОСТ 25336-82

Баня водяная ГОСТ 9147-80

Колбы мерные на 100 мл ГОСТ 1770-74

Колбы плоскодонные конические ГОСТ 25336-82

Воронки делительные ВД2-250 ГОСТ 25336-82

Цилиндры мерные, вместимостью 10-250 ГОСТ 1770-74

Микрошприцы МШ-10

Аппарат для встряхивания проб типа АВУ-6С

Ротационный испаритель IKA RV05 basic, (Германия)

Водоструйный насос ГОСТ 25336-82

Колбы круглодонные ГОСТ 25336-82

Фарфоровые чашки ГОСТ 9147-80Е

Сита лабораторные ТУ 3618-001-39436682-98

Ступки фарфоровые ГОСТ 9147-80

Стеклянные камеры для ТСХ с притертыми крышками

Стеклянные сосуды с притертой пробкой или с плотно закрывающейся стеклянной пластинкой (емкости для приготовления вытяжек из резин)

Распылитель стеклянный с грушей

Пластины для ТСХ «Silufol» (Чехия) или «Сорбфил» (Россия) размером 15х15 или 20х20 см

Фильтры обеззоленные ТУ 6-09-1678-86

Необходимые реактивы и растворы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-88
2. Метилен хлористый по ГОСТ 9968-86
3. Висмут азотнокислый основной по ГОСТ 4110-75
4. Кислота уксусная ледяная ч.д.а. ГОСТ 61-75

5. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
6. Калий йодистый по ГОСТ 4232-74
7. 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид по ТУ 6-09-05-889-78
8. Кислота лимонная по ГОСТ 908-79
9. Ацетон по ГОСТ 2603-79
10. Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75
11. Бромфеноловый синий, индикатор по ТУ 6-09-4530-77
12. Водно-ацетоновый раствор – смесь воды и ацетона, в соотношении 1:3
13. Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166-76
14. Подвижные фазы:
    Метилен хлористый
    Хлороформ
15. Проявляющие (окрашивающие) реагенты.
    Реактив Драгендорфа
    Способ приготовления:

Реактив А. Растворяют 0,85г основного азотнокислого висмута в 10мл ледяной уксусной кислоты и 40мл дистиллированной воды.

Реактив Б. Растворяют 8г йодистого калия в 20мл дистиллированной воды.

Смешивают растворы А и Б. Полученный раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Реактив В. Готовят непосредственно перед употреблением: к 1мл смеси растворов А и Б добавляют 10мл дистиллированной воды, 2,0 мл ледяной уксусной кислоты и затем по каплям концентрированную соляную кислоту, пока раствор не станет прозрачным.

Раствор В используют для проявления хроматограммы, устойчив несколько дней.

2,6-дихлорхинон-4-хлорамид-1%-ный спиртовой раствор

Смесь растворов серебра азотнокислого и бромфенолового синего.

Способ приготовления:

Раствор А – 0,5г азотнокислого серебра растворяют в 100мл водно-ацетоновой смеси.

Реактив Б – 0,05г бромфенолового синего растворяют в 10мг ацетона.

Полученный раствор Б смешивают с 90мл раствора А и хранят в темной хорошо закрытой склянке в прохладном месте. Срок хранения 2 недели.

16. Силикагель КСК ГОСТ 3956-76
17. Гипс медицинский

## 4.Требования безопасности

Проведение измерений должно выполняться согласно требованиям правил безопасной работы в химических лабораториях и инструкций по эксплуатации приборов.

5.Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, медицинское или техническое, изучившие правила безопасной работы в химических лабораториях и настоящую Инструкцию.

6.Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для разных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха $20 \pm 5^0$C;

атмосферное давление 84,0-106,7кПа (630-800 мм рт.ст.);

влажность воздуха не более 80% при температуре $25^0$C

7. Ход определения

Подготовку хроматографических камер и пластинок необходимо проводить по разделу 5 «Общие приемы работы методом ТСХ» настоящей Инструкции.

Для определения каптакса, альтакса и сульфенамида Ц 100мл вытяжки экстрагируют в делительной воронке 2 раза по 5 минут, используя 20мл хлороформа на каждую экстракцию. После каждой экстракции смеси дают расслоиться. Объединенные хлороформные экстракты собирают в колбу для отгонки растворителя или в выпарительную чашку, профильтровав через сухой бумажный фильтр.

Затем из экстракта удаляют растворитель до объема 0,1-0,3мл (из колбы растворитель отгоняют холодильником Либиха на водяной бане с температурой $85^0$C, из чашки – испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу).

Хроматографирование на пластинках (силикагель+гипс) или типа «Силуфол» осуществляется по разделу 5 данной Инструкции используя при этом ПФ и проявляющие (окрашивающие) реагенты представленные в сводной таблице 2 (приложение 7).

Количественное определение осуществляют по разделу 5.

Предел обнаружения указан в табл. 2 (приложение 7).

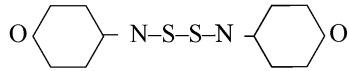
## 5.1.4. Определение серусодержащих ускорителей вулканизации дитиодиморфолина

Дитиодиморфолин относится к классу серосодержащих ускорителей и используется в латексных и резиновых смесях.

Дитиодиморфолин Молекулярная масса – 236,36

Дитиодиморфолин – порошок белого цвета. Тпл. от 120 до $124^0$C.

Структурная формула



Дитиодиморфолин растворим в ацетоне, спирте, при нагревании в дихлорэтане, хлороформе, бензоле, этиловом эфире, практически не растворим в воде.

## 2. Принцип метода

Методика, представленная в настоящей Инструкции, основана на предварительном выделении ускорителей вулканизации из вытяжек путем экстрагирования органическими растворителями, концентрирования и хроматографирования в тонком слое.

## 3. Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы

При выполнении измерений должны применяться следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

Весы аналитические типа ВЛА-200, ГОСТ 24104-2001

Набор гирь Г-2-210 ГОСТ 7328-2001

Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до 150 $^0$С с температурной погрешностью $\pm 5^0$С

Эксикатор без крана, ГОСТ 25336-82

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0-100градС, цена деления $1^0$С, ТУ 25-2021-003-88

Холодильник Либиха, ГОСТ 25336-82

Колбы круглодонные ГОСТ 25336-82

Фафоровые чашки ГОСТ 9147-80Е

Насос водоструйный ГОСТ 25336-82

Баня водяная, ГОСТ 9147-80

Колбы мерные на 100 мл, ГОСТ 1770-74

Колбы плоскодонные конические , ГОСТ 25336-82

Воронки делительные ВД2-250, ГОСТ 25336-82

Цилиндры мерные, вместимостью 10-250, ГОСТ 1770-74

Микрошприцы МШ-10

Ротационный испаритель IKA RV05 basic, (Германия)

Стеклянные сосуды с притертой пробкой или с плотно закрывающейся стеклянной пластинкой (емкости для приготовления вытяжек из резин)

Стеклянные камеры для ТСХ с притертыми крышками

Распылитель стеклянный с грушей

Пластины для ТСХ «Silufol» (Чехия) или «Сорбфил» (Россия) размером 15х15 или 20х20см

Фильтры обеззоленные, ТУ 6-09-1678-86

Реактивы и растворы

1. Хлороформ, ГОСТ 20015-88.
2. Гексан по ТУ 6-09-3375-78 или ТУ 6-09-4520-77
3. Нингидрин, ТУ 6-09-10-1384-79.
4. Спирт этиловый, ГОСТ 18300-87.
5. Уксусная кислота ледяная, ч.д.а. по ГОСТ 61-75.
6. Медь азотнокислая, ТУ 6-09-3757-74.
7. Калий йодистый, ГОСТ 4232-74.
8. Крахмал растворимый, ГОСТ 10163-76.
9. Калий марганцовокислый, ГОСТ 20490-75.
10. Кислота соляная, ГОСТ 3118-77.
11. Дитиодиморфолин, перекристаллизованный.
12. Стандартный раствор дитиодиморфолина в хлороформе концентрацией 100 мкг/мл.
13. Система подвижной фазы – смесь хлороформа с гексаном в соотношении 1,75:1.
14. Проявляющие реагенты:

    Модифицированный раствор нингидрина (приготовление см. п. 5.2.1).

    Калий-йод-крахмальный реагент. Способ приготовления:

    Раствор А – 0,25г йодистого калия растворяют в 25мл дистиллированной воды.

    Раствор Б – 0,75г крахмала растворимого заваривают в 25мл кипящей дистиллированной воды.

    Растворы смешивают перед употреблением в соотношении 1:1.
15. Хлорная камера: в эксикатор с притертой крышкой и фарфоровой вставкой заливают смесь водных растворов перманганата калия (3%) и соляной кислоты (10%) в соотношении 1:1 так, чтобы раствор находился ниже уровня фарфоровой вставки не менее чем 2см.
16. Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

## 4.Требования безопасности

Проведение измерений должно выполняться согласно требованиям правил безопасной работы в химических лабораториях и инструкций по эксплуатации приборов.

## 5.Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, медицинское или техническое, изучившие правила безопасной работы в химических лабораториях и настоящую Инструкцию.

## 6.Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для разных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха $20 \pm 5^0$C;

атмосферное давление 84,0-106,7кПа630-800 мм рт.ст.);

влажность воздуха не более 80% при температуре $25^0$C.

## 7. Ход определения

Подготовку хроматографических камер и пластинок необходимо проводить по разделу 5 «Общие приемы работы методом ТСХ» настоящей Инструкции.

Для определения ускорителей 100мл вытяжки экстрагируют в делительной воронке 3 раза по 5 минут, используя 20мл хлороформа на каждую экстракцию. После каждой экстракции смеси дают расслоиться. Объединенные хлороформные экстракты собирают в колбу для отгонки растворителя в выпарительную чашку, профильтровав их через сухой бумажный фильтр.

Затем из экстракта удаляют растворитель до объема 0,1-0,3мл (из колбы растворитель отгоняют с холодильником Либиха на водяной бане с температурой $85^0$C, или на ротационном испарителе; из чашки – испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу).

ПФ - смесь хлороформа с гексаном в соотношении 1,75:1.

Проявляющие реагенты: модифицированный раствор нингидрина или калий – йод-крахмальный реагент.

При использовании калий-йод-крахмального реагента пластинку перед обработкой последним помещают на 5 минут в камеру с хлором, а затем сушат на воздухе до полного исчезновения запаха хлора.

Дитиодиморфолин обнаруживается при этом в виде пятен темно-синего цвета.

При использовании нингидрина пластинку прогревают при температуре $100^0$C в течение 5 минут.

Дитиодиморфолин проявляется в виде пятен окрашенных в ярко-малиновый цвет.

Rf –дитиоморфолина – $0,35 \pm 0,03$

Количественное определение проводят по разделу 5.

Предел обнаружения – 0,03мг/л.

## 5.1.5. Определение дифенилгуанидина

### 1. Общие сведения

Дифенилгуанидин

$(C_6H_5NH)_2C=NH$ Молекулярная масса – 211,26

Дифенилгуанидин – наиболее распространенный ускоритель вулканизации каучука класса гуанидинов.

Дифенилгуанидин – кристаллический порошок белого цвета. Температура плавления - 151,5$^0$С.

Дифенилгуанидин растворим в хлороформе, толуоле, бензоле, ацетоне, спирте. Практически не растворим в воде, бензине.

### 2. Принцип метода

Методика, представленная в настоящей Инструкции, основана на предварительном выделении ускорителей вулканизации из вытяжек путем экстрагирования органическими растворителями, концентрирования и хроматографирования в тонком слое.

### 3. Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы

При выполнении измерений должны применяться следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

Весы аналитические типа ВЛА-200 по ГОСТ 24104-2001

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0-100град С, цена деления 1$^0$С ТУ 25-2021-003-88

Колбы круглодонные ГОСТ 25336-82

Фафоровые чашки ГОСТ 9147-80Е

Сита лабораторные ТУ 3618-001-39436682-98

Ступки фарфоровые ГОСТ 9147-80

Набор гирь Г-2-210 ГОСТ 7328-2001

Водоструйный насос ГОСТ 25336-82

Холодильник Либиха ГОСТ 25336-82

Баня водяная ГОСТ 9147-80

Колбы мерные на 100 мл ГОСТ 1770-74

Колбы плоскодонные конические ГОСТ 25336-82

Воронки делительные ВД2-250 ГОСТ 25336-82

Цилиндры мерные, вместимостью 10-250 ГОСТ 1770-74

Микрошприцы МШ-10

Аппарат для встряхивания проб типа АВУ-6С

Ротационный испаритель IKA RV05 basic, (Германия)

Стеклянные сосуды с притертой пробкой или с плотно закрывающейся стеклянной пластинкой (емкости для приготовления вытяжек из резин)

Стеклянные камеры для ТСХ с притертыми крышками

Распылитель стеклянный с грушей

Пластины для ТСХ «Silufol» (Чехия) или «Сорбфил» (Россия) размером 15х15 или 20х20 см

Бумага индикаторная универсальная для контроля pH

Фильтры обеззоленные ТУ 6-09-1678-86

Необходимые реактивы и растворы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-88
2. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87
3. Аммик водный по ГОСТ 3760-79, 25% раствор.
4. Ацетон по ГОСТ 2603-79.
5. Кали едкое по ГОСТ 24363-80 или едкий натр по ГОСТ 4328-77.
6. Натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84-76
7. Кислота соляная по ГОСТ 14261-77 раствор в воде 1:1.
8. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
9. Стандартный раствор дифенилгуанидина в хлораформе с концентрацией 100 мкг/мл.
10. Подвижная фаза:

    Смесь ацетона и аммиака 99:1,0
11. Проявляющие (окрашивающие) реагенты:
    - 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид – 1 % спиртовой раствор.
    - Гипохлорид натрия.

      Способ приготовления: 100г хлорной извести и 100мл дистиллированной воды перемешивают в течение 15 мин, добавляя при перемешивании раствор углекислого натрия (70г углекислого натрия в 170мл дистиллированной воды), после этого масса густеет и затем разжижается. Раствор дважды фильтруют через обеззоленный фильтр. Хранят раствор в темной склянке.
12. Силикагель КСК ГОСТ 3956-76
13. Гипс медицинский

Могут быть использованы другие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы по техническим и метрологическим характеристикам не уступающие указанным в настоящей Инструкции.

## 4.Требования безопасности

Проведение измерений должно выполняться согласно требованиям правил безопасной работы в химических лабораториях и инструкций по эксплуатации приборов.

## 5.Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, медицинское или техническое, изучившие правила безопасной работы в химических лабораториях и настоящую Инструкцию.

6.Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для разных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха $20 \pm 5^0$С;

атмосферное давление 84,0-106,7кПа (630-800 мм рт.ст.);

влажность воздуха не более 80% при температуре $25^0$С

7. Ход определения

Подготовку хроматографических камер и пластинок необходимо проводить по разделу 5 «Общие приемы работы методом ТСХ» настоящей Инструкции.

Вытяжки кислого характера подщелачивают до pH=10-11,0.

Для водных и модельных растворов нейтрального характера, 50-100мл вытяжки экстрагируют хлороформом, используя 20,10 и 10мл хлороформа на каждую экстракцию.

Хлороформный слой отделяют, объединяют хлороформные экстракты и промывают их водным раствором соляной кислоты 3 раза по 40 мл на каждую промывку. Кислые водные экстракты отделяют от хлороформа, объединяют их и подщелачивают 40% раствором едкого натра до pH=10-11,0 по универсальной индикаторной бумаге. Затем ДФГ снова экстрагируют до полученного раствора так, как это описано выше.

Хлороформные экстракты сливают в фарфоровую чашку или в колбу и удаляют растворитель до объема 0,1-0,3мл (из колбы растворитель отгоняют с холодильником Либиха на водяной бане с температурой $85^0$С, или на ротационном испарителе; из чашки испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу). Хроматоргафирование на пластинках (силикагель + гипс) или типа «Силуфол» осуществляется согласно раздела 5используя при этом ПФ (смесь ацетона и аммиака 99:1,0) и проявляющие (окрашивающие) реагенты. Идентификация и количественное определение – по разделу 5 настоящей Инструкции.

Дифенилгуанидин на пластинках при использовании гипохлорита натрия обнаруживается в виде пятен коричневого цвета. Rf – дифенилгуанидина – $0,36 \pm 0,03$. Предел обнаружения 0,05мг/л.

## 5.2. Определение стабилизаторов (антиоксидантов) - ионол (агидол-1), противостаритель П-23 (алкофен ББ), неозон Д (нафтам 2).

1. Общие сведения

Настоящая Инструкция предназначена для научно-исследовательских организаций, производственных лабораторий, органов и

учреждений, осуществляющих государственный санитарный надзор и других заинтересованных организаций.

Настоящая инструкция разработана с целью обеспечения контроля допустимых количеств миграции вредных веществ из резин в вытяжки.

Стабилизаторы применяют для их изготовления, от различных видов старения и деструкции. В качестве стабилизаторов используют соединения фенольного типа (ионол, алкофен ББ) и аминного типа (неозон Д). Стабилизаторы и возможные продукты их превращения могут мигрировать из резин в контактируемые среды, что обуславливает необходимость их определения в вытяжках при гигиенической оценке «пищевых» марок резин.

Характеристика наиболее широко применяемых стабилизаторов:

Агидол-1 (ионол, ВНТ-бутилокситолуол, алкофен БП)

$C_{15}H_{24}O$ Молекулярная масса – 220,36

Агидол-1, ионол, ВНТ-бутилокситолуол, алкофен БП – кристаллический порошок белого цвета. Температура плавления $-70^0$С, температура кипения $-265^0$С. Растворим в большинстве органических растворителей. Нерастворим в воде и щелочах.

Противостаритель П-23 (алкофен ББ) Молекулярная масса –262,43

Противостаритель П-23 (алкофен ББ) (2,4,6-тритретбутилфенол) – кристаллический порошок со светло-зеленым оттенком. Температура плавления - $135^0$С. Растворим в большинстве органических растворителей. Не растворяется практически в воде, водных растворах щелочей и кислот.

Нафтам-2 (неозон Д)

$C_{16}H_{13}N$ Молекулярная масса – 219,20

Нафтам-2, неозон Д (N-фенил-бетта-нафтиламин) – кристаллический порошок от белого до бежевого цвета, Температура плавления $108^0$С. Растворим в большинстве органических растворителей. Не растворим в воде.

## 2. Принцип метода

Методика, представленная в настоящей Инструкции, основана на предварительном выделении стабилизаторов (антиоксидантов) из вытяжек путем экстрагирования органическими растворителями, концентрирования и хроматографирования в тонком слое.

## 3. Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы

При выполнении измерений должны применяться следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

| | |
|---|---|
| Весы аналитические типа ВЛА-200, | ГОСТ 24104-2001 |
| Колбы круглодонные | ГОСТ 25336-82 |
| Фафоровые чашки | ГОСТ 9147-80Е |
| Сита лабораторные | ТУ 3618-001-39436682-98 |
| Ступки фарфоровые | ГОСТ 9147-80 |
| Набор гирь Г-2-210 | ГОСТ 7328-2001 |

Водоструйный насос ГОСТ 25336-82
Эксикатор без крана, ГОСТ 25336-82
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0-100$^0$С, цена деления 1$^0$С, ТУ 25-2021-003-88
Холодильник Либиха, ГОСТ 25336-82
Баня водяная, ГОСТ 9147-80
Колбы мерные на 100 мл, ГОСТ 1770-74
Колбы плоскодонные конические , ГОСТ 25336-82
Воронки делительные ВД2-250, ГОСТ 25336-82
Цилиндры мерные, вместимостью 10-250, ГОСТ 1770-74
Микрошприцы МШ-10
Аппарат для встряхивания проб типа АВУ-6С
Ротационный испаритель IKA RV05 basic, (Германия)
Стеклянные сосуды с притертой пробкой или с плотно закрывающейся стеклянной пластинкой (емкости для приготовления вытяжек из резин)
Стеклянные камеры для ТСХ с притертыми крышками
Распылитель стеклянный с грушей
Пластины для ТСХ «Silufol» (Чехия) или «Сорбфил» (Россия) размером 15х15 или 20х20 см
Бумага индикаторная универсальная для контроля pH, ТУ 6-09-1181-76
Фильтры обеззоленные, ТУ 6-09-1678-86

Необходимые реактивы и растворы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-88
2. Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74
3. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-72
4. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
5. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77
6. Эфир диэтиловый (серный) по ГОСТ 22300-76
7. Натр едкий по ГОСТ 4328-77
8. Кислота фосфорно-молибденовая, по ТУ 6-09-3540-79
9. 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид по ТУ 6-09-05-889-78
10. Толуол по ГОСТ 5789-78
11. Гептан нормальный по ГОСТ 25828-83
12. Метилен хлористый по ГОСТ 9968-86
13. П-нитроанилин, ТУ 6-09-258-77
14. Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197-74
15. Системы подвижных фаз:

Четыреххлористый углерод.
Смесь четыреххлористого углерода и эфира диэтилового с соотношении 9:1
Смесь гептана и толуола в соотношении 1:1.

16. Проявляющие (окрашивающие реагенты):
    Кислота фосфорно-молибденовая – 10 % раствор спиртовой.
    2,6-дихлорхинон-4-хлоримид- 1% спиртовой раствор
    Диазотированный п-нитроанилин (способ приготовления см. п. 5.2.2.).
17. Аммиачная камера: в эксикатор с притертой крышкой и фарфоровой вставкой наливают водный раствор аммиака так, чтобы раствор находился ниже уровня фарфоровой вставки не менее чем на 2 см.
18. Стандартный раствор агидола-1 в хлороформе с концентрацией 100 мкг/мл.
19. Стандартный раствор П-23 в хлороформе с концентрацией 100мкг/мл.
20. Стандартный раствор нафтама-2 в хлороформе с концентрацией 100мкг/мл.
21. Силикагель КСК, ГОСТ 3956-76
22. Гипс медицинский

Могут быть использованы другие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы по техническим и метрологическим характеристикам не уступающие указанным в настоящей Инструкции.

## 4.Требования безопасности

Проведение измерений должно выполняться согласно требованиям правил безопасной работы в химических лабораториях и инструкций по эксплуатации приборов.

## 5.Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, медицинское или техническое, изучившие правила безопасной работы в химических лабораториях и настоящую Инструкцию.

## 6.Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для разных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» должны быть соблюдены следующие условия:
температура воздуха $20 \pm 5^0$C;
атмосферное давление 84,0-106,7кПа (630-800 мм рт.ст.);
влажность воздуха не более 80% при температуре $25^0$C

## 7. Ход определения

Подготовка камер, пластинок и др. выполнять по п.5 «Общие приемы работы методом тонкослойной хроматографии (ТСХ)».

При исследовании модельных растворов кислого характера вытяжки подщелачивают несколькими каплями 40% раствора едкого натра до pH=8 по универсальной индикаторной бумаге.

Для определения антиоксидантов фенольного типа (ионола, алкофена ББ) 200мл вытяжки экстрагируют 2раза по 5минут, используя 50мл хлороформа. Объединенный экстракт концентрируют путем отгонки растворителя с холодильником Либиха на водяной бане с температурой $85^0$С или на ротационном испарителе; из чашки – испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу.

Хроматографирование проводят согласно разделу 5, используя ПФ и проявляющие (окрашивающие) реагенты, представленные в перечне и табл. 3 (приложение 8).

Для определения антиоксиданта аминного типа (нафтама-2), 100мл водной вытяжки экстрагируют трижды свежими порциями хлороформа или хлористого метилена, используя 20мл на каждую экстракцию.

Объединение экстракты сушат над сернокислым натрием и упаривают до объема 0,1-0,3мл (но не досуха) на водяной бане, температура которой не превышает $80^0$С или на ротационном испарителе. Хроматографирование проводят согласно разделу 5, используя ПФ и проявляющие (окрашивающие) реагенты, представленные в перечне и табл. 3 (приложение 8).

Идентификацию и количественное определение проводят по разделу 5.

## 5.3. Определение пластификаторов эфиров фталиевой кислоты

### 5.3.1 Определение ДБФ и ДОФ (дибутил- и диоктилфталатов) методом ТСХ

#### 1.Общие сведения

Дибутиловый эфир фталиевой кислоты

$C_{16}H_{22}O_4$ Молекулярная масса – 278,34

ДБФ (дибутилфталат) – бесцветная маслянистая жидкость без запаха. Температура кипения – $340^0$С, температура плавления - $35^0$С. Плотность при $25^0$С –1,047-1,050г/см$^3$. Хорошо растворим в органических растворителях (этаноле, хлороформе, ацетоне), воде - 0,1%.

Малотоксичен, вызывает раздражение слизистых оболочек. Относится к 3 классу опасности.

Допустимые количества миграции (ДКМ) дибутилфталата в модельные среды и пищевые продукты – не допускается.

Диоктиловый эфир фталиевой кислоты

$C_{24}H_{38}O_4$ Молекулярная масса –390,64

ДОФ (диоктилфталат) - бесцветная маслянистая жидкость со слабым запахом. Температура кипения - $229^0$С при 4,5мм. рт. ст., температура плавления -$40^0$С. Плотность при $20^0$С – 0,9780г/см$^3$. Растворим в петролейном

эфире, бензине, этаноле, хлороформе, ацетоне, четыреххлористом углероде, бензоле, толуоле. Нерастворим в воде.

Относится к 3 классу опасности.

ДКМ диоктилфталата в модельные среды и пищевые продукты – 2,0мг/дм$^3$.

Оба вещества широко применяются в качестве пластификаторов при изготовлении полимеров.

## 2. Принцип метода

Методика, представленная в настоящей Инструкции, основана на предварительном выделении пластификаторов из вытяжек путем экстрагирования органическими растворителями, концентрирования и хроматографирования методом ТСХ.

Допускается проведение исследования вытяжек по методике выполнения измерений концентраций дибутилфталата (ДБФ) и диоктилфталата (ДОФ) в водной и водно-спиртовых средах, имитирующих алкогольные напитки методом газовой хроматографии МВИ. МН 1402-2000, и другим методикам, утвержденным в установленном порядке.

## 3. Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы

При выполнении измерений должны применяться следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

Весы аналитические типа ВЛА-200 по ГОСТ 24104-2001

Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ 7328-2001

Шкаф сушильный электрический, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до 200$^0$С по ТУ 64-1.1411-76

Баня водяная по ГОСТ 9147-80

Колбы мерные на 100 мл по ГОСТ 1770-74

Колбы плоскодонные конические по ГОСТ 25336-82

Воронки делительные ВД2-250 по ГОСТ 25336-82

Цилиндры мерные, вместимостью 10-250 мл по ГОСТ 1770-74

Фарфоровая чашка по ГОСТ 9147-80Е

Колбы круглодонные ГОСТ 25336-82

Ротационный испаритель IKA RV05 basic, (Германия)

Водоструйный насос ГОСТ 25336-82

Микрошприцы МШ-10

Прибор для флуоресцентного анализа витаминов в растворе (модель 833)

Стеклянные сосуды с притертой пробкой или с плотно закрывающейся стеклянной пластинкой (емкости для приготовления вытяжек из резин)

Стеклянные камеры для ТСХ с притертыми крышками

Распылитель стеклянный с грушей

Пластины для ТСХ «Silufol» УФ$_{254}$ (Чехия) размером 15х15 или 20х20см

Устройство для сушки пластин тонкослойной хроматографии УСП-1

Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678-86

Необходимые реактивы и растворы

1. Н-гептан по ГОСТ 25828-83
2. Натрий сернокислый, безводный, ч.д.а. по ГОСТ 4166-76
3. Эфир диэтиловый (серный) по ТУ 2600-001-43852015-02
4. Кислота серная, ч.д.а. по ГОСТ 4204-77
5. п-Диметиламинобензальдегид по ТУ 6-09-3272-77
6. Бензол, ч.д.а. по ГОСТ 5955-75
7. Этилацетат, ч.д.а. по ГОСТ 22300-76
8. Дибутилфталат, х.ч. по ГОСТ 8728-88
9. Диоктилфталат, х.ч. по ГОСТ 8728-88
10. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
11. Подвижные фазы:

    Бензол

    Смесь бензола, этилацетата в соотношении 95:5.
12. Проявляющий реагент – свежеприготовленный раствор п-диметиламинобензальдегида в смеси эфира и серной кислоты 1:1.
13. Способ приготовления: 0,25г п-диметиламинобензальдегида растворяют в 50мл смеси концентрированной серной кислоты и диэтилового эфира (1:1).
14. Стандартные растворы ДБФ и ДОФ в гептане с концентрацией 100мкг/мл.

Могут быть использованы другие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы по техническим и метрологическим характеристикам не уступающие указанным в настоящей Инструкции.

## 4.Требования безопасности

Проведение измерений должно выполняться согласно требованиям правил безопасной работы в химических лабораториях и инструкций по эксплуатации приборов.

## 5.Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, медицинское или техническое, изучившие правила безопасной работы в химических лабораториях и настоящую Инструкцию.

## 6.Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для разных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха 20±5$^0$С;
атмосферное давление 84,0-106,7кПат (630-800 мм рт.ст.);
влажность воздуха не более 80% при температуре 25$^0$С

7. Ход определения

Подготовка камер, пластинок и др. выполнять по п.5 «Общие приемы работы методом тонкослойной хроматографии (ТСХ)».

20 мл вытяжки трижды экстрагируют Н-гептаном порциями по 10мл. Гептановый экстракт сушат сернокислым натрием «б/в» и концентрируют до 0,2-0,3мл, удаляя растворитель на водяной бане или на ротационном испарителе. Хроматографируют по разделу 5. Используются подвижные фазы бензол или смесь бензола и этилацетата (95:5). Для обнаружения фталатов пластину перед опрыскиванием проявляющим реагентом выдерживают в сушильном шкафу при температуре 150-160$^0$С в течение 5-10мин, затем обрабатывают раствором п-диметиламинобензальдегида и вновь выдерживают в течение 20 мин при той же температуре.

При наличии фталатов проявляются пятна красно-бурого цвета Rf=0,40±0,02 для ДБФ и 0,57±0,02 для ДОФ в системе бензол/этилацетат.

Идентификация и количественное определение – по разделу 5 настоящей Инструкции.

Используя пластины «Силуфол» с люминисцентным индикатором (для УФ = 254 мм), хроматографирование проводят в тех же условиях, и определяют фталаты, облучая пластину УФ светом.

Фталаты обнаруживаются в виде цветных пятен на флюоресцирующем фоне.

Предел обнаружения 0,1мг/дм$^3$.

## 5.3.2 Газохроматографический метод определения диоктилфталата и дибутилфталата в модельные среды и пищевые продукты

1.Общие сведения

ДОФ (диоктиловый эфир фталевой кислоты) – С24Н38О4, М.м.390,64-бесцветная маслянистая жидкость со слабым запахом. Температура кипения 229$^0$С, температура плавления минус 40$^0$С. Плотность при 20$^0$С-0,9780 г/см$^3$. Растворим в петролейном эфире, бензине, хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле, толуоле. Не растворим в воде.

Допустимое количество миграции ДОФ в модельные среды и пищевые продукты – 2 мг/дм$^3$.

Предел обнаружения в вытяжках – 0,02мг/дм$^3$; в пищевых продуктах – от 0,03 до 0,08мг/ дм$^3$.

ДБФ (дибутиловый эфир фталевой кислоты) - С16Н22О4, М.м. 278,4 – бесцветная маслянистая жидкость без запаха. Температура кипения 340$^0$С, температура плавления - минус 35$^0$С, плотность при 25$^0$С - 1,047-1,050 г/см$^3$.

Хорошо растворим в органических растворителях, в воде – 0,1%.

Допустимое количество миграции ДБФ в модельные среды и пищевые продукты - не допускается.

Предел обнаружения в вытяжках - 0,002мг/дм$^3$; в пищевых продуктах - от 0,003 до 0,008мг/ дм$^3$

Относительная ошибка определения не превышает 15%.

2.Принцип метода

Метод основан на переэкстракции вещества из модельных сред толуолом, с последующим хроматографическим разделении на колонке с применением детектора по электронному захвату.

3.Средства измерения, вспомогательные устройства и реактивы.

Средства измерений:

Хроматограф газовый с детектором по электронному захвату

Весы лабораторные ВЛР-200 аналитические, ГОСТ 24104- 80Е

Меры массы Г-2-210 по ГОСТ 7328-82Е

Микрошприцы МШ-10 по ТУ 2-833-106

Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2 ГОСТ 25336-82,

Пипетки 1-1-2-1, 1-1-2-10 ГОСТ 29227-91,

Делительные воронки, вместимостью 100 мл

Фарфоровый тигель, вместимостью 25 мл

Вспомогательные устройства:

Колонка хроматографическая 100 х 0,3см

Материалы:

Аргон (ГОСТ 10157-79) высшего сорта или азот (ГОСТ 9293-74) газообразные.

Реактивы:

Диоктилфталат по ГОСТ 8728-77

Дибутилфталат по ГОСТ 8728-77

Спирт этиловый ректификованный технический (ГОСТ 18300-87), 90%, перегнанный.

Хроматон N-AW-DMCS(зернением 0,16-0,20 мм ) с 5% SE-30

Толуол по ГОСТ 25828-83

Могут быть использованы другие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы по техническим и метрологическим характеристикам не уступающие указанным в настоящей Инструкции, не ухудшающие результат измерения.

4.Требования безопасности

Проведение измерений должны выполняться согласно требованиям правил безопасной работы в химических лабораториях и инструкций по эксплуатации приборов.

## 5.Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, медицинское или техническое, прошедшие специализацию по работе на газовом хроматографе, изучившие правила безопасной работы в химических лабораториях и настоящую Инструкцию.

## 6.Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для разных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха $20\pm5^0$C;

атмосферное давление 84,0-106,7кПа (630-800 мм рт.ст.);

влажность воздуха не более 80% при температуре $25^0$C

## 7.Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка хроматографической колонки, приготовление стандартных градуировочных смесей, установление градуировочных характеристик, подготовка проб.

### Подготовка хроматографической колонки.

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, не соединяя колонку с детектором, с расходом 20-30см$^3$/мин в режиме программирования температуры от 50 до $250^0$C, а затем в изотермическом режиме при $250^0$C в течение 12часов. После чего колонку охлаждают, подсоединяют к детектору, хроматограф выводят на рабочий режим.

### Условия хроматографирования:

температура колонки -$220^0$C,

испарителя - $260^0$C,

детектора - $260^0$C,

расход газа-носителя (аргона или азота) - 30 см$^3$/мин,

время удерживания ДБФ - 2 мин 30сек,

время удерживания ДОФ - 6 мин 40сек.

Допускается корректировка условий хроматографирования при использовании различных видов хроматографов и колонок с условием полного разделения компонентов смеси на хроматограмме.

## 8.Приготовление стандартных градуировочных смесей.

Перед проведением анализа всю лабораторную посуду необходимо тщательно вымыть с соблюдением требований, предъявляемых к микроана-

лизу: обработать хромовой смесью не менее чем на 2 ч, многократно промыть водопроводной и 4-5-кратно дистиллированной водой. Высушить посуду.

Микрошприц промывают многократным (20-25 раз) прокачиванием растворителя, с которым предстоит работать (толуолом, спиртом и т.п.).

8.1.Основные стандартные растворы № 1 для ДБФ и № 3 для ДОФ с концентрацией приблизительно 1000мкг/см$^3$ в спирте.

Мерную колбу вместимостью 50 см$^3$ с 10-15 см$^3$ этилового спирта взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,00015 г. Используя пипетку на 1 см$^3$, вносят в колбу несколько капель ДБФ (ДОФ) - приблизительно 0,05 см$^3$. Колбу заново взвешивают с той же точностью. Раствор в колбе доводят до метки этиловым спиртом. Точную концентрацию ДБФ (ДОФ) в растворе (С, мкг/см$^3$) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(M_2 - M_1) \times 10^{-6}}{V} \quad (1),$$

где $M_1$ – вес колбы со спиртом без вещества, г;

$M_2$ – вес колбы со спиртом и веществом, г;

V – объём мерной колбы, см$^3$.

Основные стандартные растворы устойчивы при хранении в мерных колбах в холодильнике в течение 6 месяцев.

8.2. Рабочий стандартный раствор № 2 с концентрацией ДБФ 10 мкг/см$^3$ готовят из основного стандартного раствора № 1,объём которого ($V_{ДБФ}$) рассчитывают по формуле:

$$V_{ДБФ} = 10 \times 100 \div C \quad (2),$$

где: 10 – заданная концентрация, мкг/см$^3$;

100 – объем мерной колбы, см$^3$;

С – точная концентрация основного стандартного раствора № 1, мкг/см$^3$.

Рассчитанный объём основного стандартного раствора № 1 ($V_{ДБФ}$) пипеткой вносят в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$, объём в колбе доводят до метки этиловым спиртом. Раствор устойчив в течение месяца в холодильнике.

8.3. Рабочий стандартный раствор № 4 с концентрацией ДОФ 100 мкг/см$^3$ готовят из основного стандартного раствора № 3, объём которого $V_{ДОФ}$ рассчитывают по формуле:

$$V_{ДОФ} = 100 \times 100 \div C \quad (3)$$

где: 100 - заданная концентрация ДОФ, мкг/см$^3$;

100 - объём мерной колбы, см$^3$;

С - точная концентрация основного стандартного раствора № 3,мкг/см$^3$.

Рассчитанный объём основного стандартного раствора № 3 (ДОФ) пипеткой вносят в мерную колбу вместимостью на 100 см$^3$, объём в колбе доводят до метки этиловым спиртом. Раствор устойчив в течение месяца в холодильнике.

8.4. Приготовление градуировочных растворов ДБФ.

0,1; 0,2; 0,25; 0,4 и 0,5см$^3$ рабочего стандартного раствора № 2 пипеткой на 1см$^3$ помещают в пробирки с пришлифованными пробками вместимостью на 15см$^3$, доводят объём в пробирке до 10см$^3$ водой дистиллированной. Концентрация ДБФ в растворе составляет соответственно 0,1; 0,2; 0,25; 0,4; 0,5 мкг/см$^3$.

8.5. Приготовление градуировочных растворов ДОФ.

0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4см$^3$ стандартного раствора № 4 пипеткой на 1см$^3$ помещают в пробирки с пришлифованными пробками вместимостью 15см$^3$, доводят дистиллированной водой до 10см$^3$. Концентрация ДОФ в растворе соответственно 1; 2; 2,5; 3; 4 мкг/см$^3$.

8.6. Установление градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость высоты хроматографического пика от концентрации вещества в растворе, устанавливают по пяти сериям из пяти растворов. В пробирки с градуировочными растворами (п 8.4 или 8.5) всыпают по 0,1-0,2г хлорида натрия и вливают пипеткой по 1 см$^3$ толуола, закрыв пробирку пробкой, энергично встряхивают её в течение 3-5мин. После четкого расслаивания двух растворов в пробирке хроматографируют верхний толуольный слой, беря её аликвоту, в соответствии со следующими условиями:

| | |
|---|---|
| Температура испарителя | 250$^0$С |
| Температура детектора | 230$^0$С |
| Температура термостата колонок | 210$^0$С |
| Расход газа-носителя азота | 30 см$^3$/мин. |
| Объём вводимой пробы | 2 мкл. |
| Скорость протяжки ленты самописца | 0,6 см/мин |
| Время удерживания ДБФ | 2 мин. |
| Время удерживания ДОФ | 7 мин. |

Каждый градуировочный раствор хроматографируют дважды.

Измеряют высоты пиков ДБФ (ДОФ). Из двух хроматографических пиков ДБФ (ДОФ) вычисляют его среднюю величину. Для установления градуировочной характеристики вычисляют среднее значение результатов пяти параллельных определений для каждого градуировочного раствора.

Наклон градуировочного графика для каждого вещества определяется градуировочным коэффициентом прибора, который вычисляют по формуле:

$$a_i = c \div h \qquad (4)$$

где: $a_i$ – градуировочный коэффициент, мкг/мм;

c – содержание ДБФ (ДОФ) в 1 см$^3$ толуольного экстракта, мкг;

h – высота пика ДБФ (ДОФ), мм.

Градуировочный коэффициент вычисляют по средним значениям пяти серий, каждая из которых состоит из пяти концентраций. Таким образом, получают пять значений величины $a_i$ , а затем находят ее среднюю величину

по формуле:

$$a_{ср}=\frac{\sum_{i=1}^{5} ai}{5} \qquad (5)$$

В данном случае можно использовать метод наименьших квадратов. Градуировочный коэффициент определяется для ДБФ и ДОФ отдельно.

9.Отбор проб

В соответствии с Инструкцией 2.3.3.10-15-64-2005 «Санитарно-химические исследования изделий, изготовленных из полимерных и др. синтетических материалов, контактирующих с пищевыми продуктами» выбирают соответствующую модельную среду. Каждой модельной средой заливается по две пробы исследуемого образца. После соответствующей экспозиции сливаются в вытяжки одного вида модельной среды, отбирается по две пробы каждой усредненной вытяжки.

10. Выполнение измерений ДБФ (ДОФ).

Две пробы по 10 $см^3$ модельного раствора, приготовленного по п.9, пипеткой на 10$см^3$ вносят в пробирки вместимостью 15$см^3$; добавляют по 0,1-0,2г хлорида натрия и по 1$см^3$ толуола. Закрывают пробирки пробками и энергично встряхивают в течение 3-5мин. После разделения слоёв 2мкл верхнего толуольного слоя вводят в испаритель хроматографа. Каждый раствор хроматографируют дважды. Измеряют высоту пиков ДБФ (ДОФ). Определяют среднюю величину хроматографического пика. Из одной пробы можно одновременно определять ДБФ и ДОФ, используя для расчета свой градуировочный коэффициент для каждого вещества.

11. Обработка результатов измерения.

Массовую концентрацию ДБФ (ДОФ) С (мкг/$см^3$,мг/$дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a \times h}{10} \qquad (6)$$

где: h – высота пика ДБФ (ДОФ), мм.

А – градуировочный коэффициент по ДБФ (ДОФ), мкг/мм;

10 – объём пробы, взятой для анализа, $см^3$.

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 20% для ДБФ (ДОФ) по отношению к среднему значению.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$C = C_{ср} \pm \Delta$МВИ, где ΔМВИ – суммарная погрешность результатов измерения, равная 19% для ДБФ и 16% для ДОФ, которая необходимо перевести в абсолютные единицы по формуле:

$$\frac{\Delta \times C_{ср}}{100} \qquad (7)$$

Измерение концентрации ДБФ (ДОФ) по данной методике можно проводить одновременно, рассчитав предварительно коэффициент а для каждого из этих веществ.

12. Контроль погрешности МВИ.

Внутренний оперативный контроль (ВОК) показателей качества измерений концентраций ДБФ (ДОФ) в модельных средах методом газожидкостной хроматографии осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве этих анализов и принятии при необходимости оперативных мер по его повышению, ВОК осуществляют по четырем показателям: стабильности градуировочной характеристики, сходимости результатов параллельных измерений, воспроизводимости КХА, точности результатов анализов.

Нормативы оперативного контроля для МВИ концентрации ДБФ (ДОФ) в модельных средах

| Норматив сходимости результатов параллельных определений d,% | Норматив воспроизводимости результатов КХА D,% | Точность результатов анализа К, % |
|---|---|---|
| ДБФ-20<br>ДОФ-20 | ДБФ-19<br>ДОФ-13 | ДБФ-19<br>ДОФ-16 |

12.1. Средства контроля погрешности методики выполнения измерений.

В качестве средств контроля в процессе определения показателей качества результатов анализа применяются: для контроля стабильности градуировочной характеристики – градуировочные растворы, приготовленные по п.8.4, для контроля сходимости и воспроизводимости – пробы, содержащей ДБФ (ДОФ).

12.2. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при смене основных реактивов, но не реже одного раза в месяц. При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерение не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание ДБФ (ДОФ) должно охватывать весь диапазон концентраций 0,1-0,5мг/дм$^3$ для ДБФ и 1-4мг/дм$^3$ для ДОФ.

Градуировочная характеристика считается стабильной если для каждого из используемых для контроля градуировочных растворов сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X-C)\times 100}{C} \leq 12\% \text{ для ДБФ (ДОФ)},$$

где: X - концентрация ДБФ (ДОФ) контрольного измерения, мг/дм$^3$,

C - известная концентрация градуировочной смеси ДБФ (ДОФ), взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мг/дм$^3$,

12 - погрешность градуировочной характеристики для ДБФ (ДОФ),%.

Если величина расхождения (А) превышает 12%, делают вывод о невозможности применения градуировочного характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов смеси для градуировки. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 8.4.

12.3. Сходимость результатов определения ($d_к$) концентрации ДБФ (ДОФ) проводят путем расхождения результатов двух параллельных определений (d). Должно выполняться следующее соотношение:

$$d_к = x_1 - x_2 \leq d, \qquad (8)$$

$$d_к\,\% = \frac{d_к \times 100}{X_{ср}} \qquad (9)$$

где: d - норматив сходимости;

$x_1$, $x_2$ - результаты параллельных измерений, мг\дм$^3$

Если $d_к \leq d$, то сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, и по ним может быть рассчитан результат измерений при рабочих измерениях и контрольном измерении.

Если $d_к > d$, то рабочая или контрольная проба подлежит повторному измерению. При повторном превышении указанного норматива необходимо выяснить причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

12.4. Контроль воспроизводимости результатов измерений проводиться не реже 2-3 раза в месяц с использованием рабочих проб, контроль воспроизводимости обязателен при смене партии реактивов, посуды, после ремонта оборудования, существенных изменений условий выполнения измерений.

Контроль воспроизводимости проводится путем сравнения результата контрольной процедуры $D_1$, равного расхождению двух результатов измерений - первичного ($X_{1ср}$) и повторного ($X_{2ср}$) - содержания ДБФ (ДОФ) в одной и той же рабочей пробе с нормативом воспроизводимости D (табл.1).

Первичный и повторный результат измерений должен быть получен в разных условиях, например, двумя операторами в один или разные дни. D1 рассчитывают по формуле:

$$D_1 = X_{1ср} - X_{2ср} \qquad (10)$$

$$D1 = \frac{D_1 \times 100}{X_{ср}} \qquad (11)$$

где: $X_{1ср}$ – первичный результат измерения рабочей пробы;

$X_{2ср}$ – повторный результат измерения рабочей пробы.

Величины $X_{1ср}$ и $X_{2ср}$ должны быть получены с соблюдением условий сходимости.

Если $D1 \leq D$, то воспроизводимость контрольных измерений признаётся

удовлетворительной. В этом случае воспроизводимость результатов измерений рабочих проб, полученных в условиях, соответствующих требованиям МВИ, признаётся удовлетворительной.

В случае превышения норматива воспроизводимости, когда $D_1 > D$, контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля воспроизводимости.

12.5. ВОК точности осуществляют с использования метода добавок. Образцами для контроля являются рабочие пробы, и эти же пробы с добавкой любой градуировочной смеси. К пробе с добавкой предъявляются следующие требования: добавка должна вводиться в пробу на самой ранней стадии измерений; проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемого диапазона концентраций ДБФ (ДОФ) согласно МВИ.

Контроль точности проводится по результатам измерения пробы до введения добавки ($X_{пр}$) и после введения добавки градуировочной смеси ($X_{пр\ доб.}$) концентрации $C_{доб.}$ в исходную пробу. Разница ($K_к$) между найденной $/X_{пр\ доб}-X_{пр}/$ и введенной ($C_{доб}$) концентрацией добавки не должна превышать по абсолютной величине значения норматива точности К (табл.1).

$$K_к=/X_{пр\ доб}-X_{пр}-C_{доб}/ < K \quad (12)$$

Если для расчета используются относительные значения погрешностей Δ, то относительное значение $K_к$ рассчитывается по формуле:

$$K_{к.отн.}= \frac{K_к \times 100}{C_{доб.}} \quad (13)$$

Точность контрольных измерений, а также точность результатов измерений рабочих проб, выполненных в условиях соблюдения требований МВИ признаётся удовлетворительной, если $/K_к/<K$.

Если $/K_к/>K$, то точность контрольных измерений признаётся неудовлетворительной и процедура контроля повторяется с использованием другой рабочей пробы. При повторном получении неудовлетворительных результатов контроля точности выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

## 5.4. Определение пероксидов

### 1. Общие сведения

В качестве вулканизирующих агентов при изготовлении силиконовых резин применяются пероксиды: перекись дикумила, перекись П-5, пероксимон Р-40.

В данном разделе представлены методики определения перекиси дикумила и продукта его превращения – ацетофенона.

Перекись дикумила

$C_{18}H_{22}O_2$ Молекулярная масса – 270,37

Перекись дикумила (Бис - (α, α -диметилбензил) пероксид) – белый или светло-желтый кристаллический порошок без запаха. Плотность – 1530 кг/м$^3$. Температура плавления – 39-42$^0$С. Растворим в ацетоне, спиртах, растительных маслах. Не растворим в воде.

Катализатор полимеризации в производстве полистиролов.

Ацетофенон Молекулярная масса – 120,00

Ацетофенон (ацетилбензол) – жидкость со специфическим запахом. Удельный вес – 1,003. Температура кипения – 202$^0$С. Растворим в ацетоне, спиртах, растительных маслах. Не растворим в воде.

## 2. Принцип метода

Методика, представленная в настоящей Инструкции, основана на предварительном выделении пероксидов из вытяжек путем экстрагирования органическими растворителями, концентрирования и хроматографирования методом ТСХ.

## 3. Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы

При выполнении измерений должны применяться следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

Весы аналитические типа ВЛА-200 по ГОСТ 24104-2001

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 100$^0$С, цена деления 1$^0$С

Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ 7328-2001

Шкаф сушильный электрический, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до 150$^0$С с температурной погрешностью ±5$^0$С

Холодильник Либиха по ГОСТ 25336-82

Баня водяная по ГОСТ 9147-80

Колбы мерные на 100 мл по ГОСТ 1770-74

Колбы плоскодонные конические по ГОСТ 25336-82

Воронки делительные ВД2-250 по ГОСТ 25336-82

Цилиндры мерные, вместимостью 10-250 по ГОСТ 1770-74

Колбы круглодонные по ГОСТ 25336-82

Стаканы химические по ГОСТ 19908-80

Фарфоровые чашки по ГОСТ 9147-80Е

Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2.833.106

Ротационный испаритель IKA RV05 basic, оснащенный регулятором температуры и давления, производства фирмы IKA, Германия

Насос водоструйный по ГОСТ 25336-82

Стеклянные сосуды с притертой пробкой или с плотно закрывающейся стеклянной пластинкой (емкости для приготовления вытяжек из резин)

Стеклянные камеры для ТСХ с притертыми крышками

Распылитель стеклянный с грушей

Устройство для сушки пластин тонкослойной хроматографии УСП-1

Пластины для ТСХ «Silufol» (Чехия) или «Сорбфил» (Россия) размером 15х15 или 20х20 см

Фильтры бумажные обеззоленные по ТУ 6-09-1678-86

Необходимые реактивы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-88.
2. Бензол по ГОСТ 5955-75.
3. Ацетон по ГОСТ 2603-79.
4. Ксилол по ГОСТ 9949-76.
5. Стандартные растворы пероксида и ацетофенола в хлороформе, концентрацией 100 мкг/мл, устойчивы в течение 10 дней.
6. Аммоной роданистый по ГОСТ 19522-74.
7. Железо сернокислое по ГОСТ 9485-74.
8. 2,4-динитрофинилгидразин солянокислый по ТУ 6-09-2394.
9. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.
10. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
11. Подвижные фазы:
    а) Ксилол
    б) Бензол
    в) Бензол:ацетон (4:1)
12. Проявляющие (окрашивающие) реагенты.
    12.1. Раствор роданистого аммония в ацетоне, содержащий сульфат железа. Способ приготовления: 10 мл свежеприготовленного 2% раствора роданистого аммония в ацетоне смешивают перед употреблением с 0,07 г сульфата железа.
    12.2. 2,4-динитрофенилгидразин солянокислый. Способ приготовления: 150 мг 2,4-динитрофенилгидрозина растворяют в смеси 22мл конц. соляной кислоты и 25 мл воды. Смесь разбавляют до 100 мл водой.

Могут быть использованы другие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы по техническим и метрологическим характеристикам не уступающие указанным в настоящей Инструкции.

## 4.Требования безопасности

Проведение измерений должно выполняться согласно требованиям правил безопасной работы в химических лабораториях и инструкций по эксплуатации приборов.

## 5.Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, медицинское или техническое, изучившие правила безопасной работы в химических лабораториях и настоящую Инструкцию.

6.Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для разных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха $20\pm5^0$C;

атмосферное давление 84,0-106,7кПа (630-800 мм рт.ст.);

влажность воздуха не более 80% при температуре $25^0$C

7. Ход определения

Подготовку хроматографических камер и пластинок необходимо проводить по разделу 5 «Общие приемы работы методом ТСХ» настоящей Инструкции.

Для определения 100мл вытяжки экстрагируют в делительной воронке 3 раза по 5 минут, используя 25 мл хлороформа на каждую экстракцию.

Хлороформные экстракты сливают в фарфоровую чашку или в колбу и удаляют растворитель до объема 0,1-0,3мл (из колбы растворитель отгоняют с холодильником Либиха на водяной бане с температурой $85^0$C, или на ротационном испарителе; из чашки испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу).

Хроматографирование на пластинках «Силуфол» осуществляется согласно разделу 5, используя при этом ПФ и проявляющие (окрашивающие) реагенты, представленные в таблице 4 (приложение 9).

Для перекиси дикумила, после хроматографии и высушивания пластинки на воздухе до полного испарения растворителя, пластинку помещают на 1 мин в сушильный шкаф при температуре $135^0$C, вынимают и сразу опрыскивают проявляющим реагентом.

Идентификация и количественное определение – по разделу 5 настоящей Инструкции.

Предел обнаружения: 0,01-0,02мг/л.

5.5. Определение неионогенного поверхностно-активного вещества (ОП-10)

1 Общие сведения

Полиэтиленгликолевый эфир изооктилфенола – ОП-10 – маслянистая вязкая жидкость или легкоплавкая паста коричневого цвета $C_n H_{2n+1} C_6H_4O (C_2H_4O)_m H$ с молекулярной массой от – 584+690. Хорошо растворим в воде.

2. Принцип метода

Методика, представленная в настоящей Инструкции, основана на предварительном выделении неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) из вытяжек путем экстрагирования органическими растворителями, концентрирования и хроматографирования методом ТСХ.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы

При выполнении измерений должны применяться следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

Весы аналитические типа ВЛА-200 по ГОСТ 24104-2001

Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ 7328-2001

Шкаф сушильный электрический, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до 150$^0$С с температурной погрешностью $\pm 5^0$С

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 100$^0$С, цена деления 1$^0$С

Холодильник Либиха по ГОСТ 25336-82

Баня водяная по ГОСТ 9147-80

Колбы мерные на 100 мл по ГОСТ 1770-74

Колбы плоскодонные конические по ГОСТ 25336-82

Воронки делительные ВД2-250 по ГОСТ 25336-82

Цилиндры мерные, вместимостью 10-250 по ГОСТ 1770-74

Колбы круглодонные по ГОСТ 25336-82

Стаканы химические по ГОСТ 19908-80

Фарфоровые чашки по ГОСТ 9147-80Е

Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2.833.106

Ротационный испаритель IKA RV05 basic, оснащенный регулятором температуры и давления, производства фирмы IKA, Германия

Насос водоструйный по ГОСТ 25336-82

Стеклянные сосуды с притертой пробкой или с плотно закрывающейся стеклянной пластинкой (емкости для приготовления вытяжек из резин)

Стеклянные камеры для ТСХ с притертыми крышками

Распылитель стеклянный с грушей

Устройство для сушки пластин тонкослойной хроматографии УСП-1

Пластины для ТСХ «Silufol» (Чехия) или «Сорбфил» (Россия) размером 15х15 или 20х20 см

Фильтры бумажные обеззоленные по ТУ 6-09-1678-86

Необходимые реактивы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-88.
2. Висмут азотнокислый, основной по ГОСТ 4110-75.
3. Калий йодистый, по ГОСТ 4232-74.
4. Оксид алюминия для хроматографии, активность по Брокману II по ГОСТ 8136-85.
5. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.
6. Стандартный раствор ОП-10 в хлороформе, концентрация 100 мкг/мл, устойчив в течение 7 дней.
7. Подвижная фаза: хлороформ-этанол (50:1,5).

8. Проявляющий (окрашивающий) реагент: реактив Драгендорфа. Способ приготовления:

Реактив А. Растворяют 0,85г основного азотнокислого висмута в 10мл ледяной уксусной кислоты и 40мл дистиллированной воды.

Реактив Б. Растворяют 8г йодистого калия в 20мл дистиллированной воды.

Смешивают растворы А и Б. Полученный раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Реактив В. Готовят непосредственно перед употреблением: к 1 мл смеси растворов А и Б добавляют 10мл дистиллированной воды, 2,0мл ледяной уксусной кислоты и затем по каплям концентрированную соляную кислоту, пока раствор не станет прозрачным.

Раствор В используют для проявления хроматограммы, устойчив несколько дней.

Могут быть использованы другие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы по техническим и метрологическим характеристикам не уступающие указанным в настоящей Инструкции.

## 4.Требования безопасности

Проведение измерений должно выполняться согласно требованиям правил безопасной работы в химических лабораториях и инструкций по эксплуатации приборов.

## 5.Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, медицинское или техническое, изучившие правила безопасной работы в химических лабораториях и настоящую Инструкцию.

## 6.Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для разных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха $20 \pm 5^0$С;

атмосферное давление 84,0-106,7кПа (630-800 мм рт.ст.);

влажность воздуха не более 80% при температуре $25^0$С

## 7. Ход определения

Подготовку хроматографических камер и пластинок необходимо проводить по разделу 5 «Общие приемы работы методом ТСХ» настоящей Инструкции.

Для определения 100 мл вытяжки экстрагируют в делительной воронке 3 раза по 5 минут, используя по 10 мл хлороформа на каждую экс-

тракцию. Хлороформные экстракты сливают в фарфоровую чашку или в колбу и удаляют растворитель до объема 0,1-0,3 мл (из колбы растворитель отгоняют с холодильником Либиха на водяной бане с температурой $85^0$С, или на ротационном испарителе; из чашки испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу). Хроматографирование на пластинках с оксидом алюминия в незакрепленном слое осуществляется по разделу 5. Через 5 минут после нанесения раствора, пластинку помещают в хроматографическую камеру под углом $10\text{-}17^0$ по отношению к горизонтальной плоскости. В камеру предварительно наливают подвижную фазу (хлороформ-этанол (50:1,5). Нижний край пластинки погружают в растворитель на 5-7 мм. Проявление заканчивается, когда фронт растворителя достигает верхнего края пластины. Пластину вынимают из камеры и, не давая ей подсохнуть, опрыскивают реактивом Драгендорфа. ОП-10 обнаруживается на хроматографической пластине в виде ярко-оранжевых пятен.

Идентификация и количественное определение – по разделу 5 настоящей Инструкции.

Предел обнаружения: 0,02мг/л

## 5.6. Определение ионов цинка

### 1. Общие сведения

Цинк (Zn) Атомная масса – 65,39

Цинк – синевато-белый металл средней твердости, на воздухе покрывается защитной пленкой. Реагирует с кислотами и щелочами, аммиаком, солями аммония, с влажными $Cl_2$ и $Br_2$ при нагревании с кислородом. В воде растворяются следующие соли цинка: хлорид $ZnCl_2$, сульфат $ZnSO_4$, нитрат $Zn(NO_3)_2$; не растворяются карбонат $ZnSO_3$ и оксид цинка ZnO. Относится к 3 классу опасности.

Ряд соединений цинка используется в качестве стабилизаторов пластмасс. Применяется как компонент сплавов; для цинкования стали и чугуна.

### 2. Принцип метода

Метод, изложенный в настоящей Инструкции, основан на образовании комплексных соединений ионов цинка с диэтилдитиокарбаминатом натрия с последующей экстракцией этого комплекса из анализируемых растворов хлороформом и хроматографирования их в тонком слое на пластинках типа «Силуфол».

Допускается пробоподготовка и определение цинка в вытяжках из резин и пищевых продуктах по ГОСТ 26929 «Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов» и ГОСТ 30178 «Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов».

3. Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы

При выполнении измерений должны применяться следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

Весы аналитические типа ВЛА-200 по ГОСТ 24104-2001

Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ 7328-2001

Шкаф сушильный электрический, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до 150$^0$С с температурной погрешностью $\pm 5^0$С

Баня водяная по ГОСТ 9147-80

Колбы мерные на 100 мл по ГОСТ 1770-74

Колбы плоскодонные конические по ГОСТ 25336-82

Колбы круглодонные по ГОСТ 25336-82

Ротационный испаритель IKA RV05 basic, оснащенный регулятором температуры и давления, производства фирмы IKA, Германия.

Насос водоструйный по ГОСТ 25336-82

Воронки делительные ВД2-250 по ГОСТ 25336-82

Цилиндры мерные, вместимостью 10-250 по ГОСТ 1770-74

Стаканы химические по ГОСТ 19908-80

Фарфоровые чашки по ГОСТ 9147-80Е

Микрошприцы МШ-10М по ТУ 2.833.106

Стеклянные сосуды с притертой пробкой или с плотно закрывающейся стеклянной пластинкой (емкости для приготовления вытяжек из резин)

Стеклянные камеры для ТСХ с притертыми крышками

Распылитель стеклянный с грушей

Устройство для сушки пластин тонкослойной хроматографии УСП-1

Пластины для ТСХ «Silufol» (Чехия) или «Сорбфил» (Россия) размером 15х15 или 20х20 см

Фильтры бумажные обеззоленные по ТУ 6-09-1678-86

Бумага индикаторная универсальная для контроля pH по ТУ 6-09-1181-76

Необходимые реактивы и растворы

1.Хлороформ по ГОСТ 20015-88.

2. Бензол по ГОСТ 5955-75.

3. Дитизон по ТУ 6-09-07-1684

Способ приготовления дитизона: 0,05г дитизона растворяют в 100мл хлороформа, фильтруют через бумажный фильтр (синяя лента) в делительную воронку вместимостью 500мл. Полученный раствор экстрагируют водным раствором аммиака (1:50), хлороформный слой отбрасывают. Аммиачный раствор дитизона (оранжево-красного цвета) промывают, используя каждый раз 10мл хлороформа до исчезновения оранжево-красной окраски хлороформного слоя. Затем приливают 50мл хлороформа и нейтрализуют слой до слабо-кислой среды раствором соляной кислоты (1:1) по индикаторной бумаге. Дитизон переходит в хлороформ-

ный слой, который отделяют и промывают несколько раз дистиллированной водой. Хлороформный раствор дитизона переносят в колбу вместимостью 250мл и доводя до метки хлороформом.

Концентрация раствора дитизона – 0,02%. Раствор дитизона хранят в посуде из темного стекла с притертой пробкой. Полученный реактив для проявления ионов цинка считается не пригодным, если окраска из зеленой переходит в желто-коричневую.

4. Диэтилдитиокарбаминат натрия по ГОСТ 8864-71 – 2% водный раствор.
5. Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166-76.
6. Подвижные фазы:
   6.1. Бензол
   6.2. бензол : гексан (5:1)
7. Проявляющие реагенты:
   7.1. 0,02% раствор дитизона в хлораформе.
   7.2. 5% водный раствор сернокислой меди
8. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, разбавленная в соотношении (1:1).
9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
10. Цинк хлористый по ГОСТ 4529-78.

Водный раствор с содержанием ионов цинка 1 мг/мл.

Стандартный раствор с содержанием ионов цинка 200 мкг/мл.

Способ приготовления: В делительную воронку переносят 100мл дистиллированной воды, доводят до pH 4,5-5,0 разбавленным раствором соляной кислоты по индикаторной бумаге, добавляют 10мл раствора цинка (с содержанием 1 мг/мл), 2мл 2% водного раствора диэтилдитиокарбамита натрия.

Образовавшийся комплекс диэтилдитиокабомината цинка экстрагируют трижды 10 мл хлороформа на каждую экстракцию.

Объединенный хлороформный экстракт пропускают через безводный сернокислый натрий, переносят в мерную колбу, вместимостью 50 мл, доводят до метки хлороформом и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой.

11. Гексан по ТУ 6-09-3375-78
12. Медь сернокислая по ГОСТ 4165-78, 5% раствор.

## 4. Требования безопасности

Проведение измерений должно выполняться согласно требованиям правил безопасной работы в химических лабораториях и инструкций по эксплуатации приборов.

## 5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, медицинское или техническое, изучившие правила безопасной работы в химических лабораториях и настоящую Инструкцию.

6.Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для разных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха $20 \pm 5^0$C;

атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);

влажность воздуха не более 80% при температуре $25^0$C

7. Ход определения

Подготовку хроматографических камер и пластинок необходимо проводить по разделу 5 «Общие приемы работы методом ТСХ» настоящей Инструкции.

В делительную воронку переносят 100 мл вытяжки, добавляют несколько капель разбавленной соляной кислоты до создания pH 4,5-5,0 (по универсальной индикаторной бумаге), 1мл 2% раствора диэтилдитиокарбамината натрия и перемешивают. Образовавшийся комплекс диэтилдитиокарбамината цинка экстрагируют 3 раза по 5мин со свежими порциями хлороформа объемом 5-10мл. Объединенные экстракты фильтруют через слой безводного сульфата натрия и упаривают на водяной бане или на ротационном испарителе до 0,2-0,3мл. Весь сконцентрированный раствор переносят на хроматографическую пластину «Силуфол», рядом наносят «свидетели». Хроматографируют по разделу 5, используя в качестве ПФ бензол или смесь бензол: гексан в соотношении 5:1.

После хроматографирования пластинку опрыскивают дитизоном и помещают в сушильный шкаф с температурой $100\text{-}120^0$C и выдерживают в течение 5-10мин.

Цинк на пластинке проявляется в виде розово-сиреневых пятен (дитизонат цинка) с величиной $Rf = 0,8+\text{-}0,05$.

При использовании ПФ бензол: гексан в соотношении 5:1 и проявляющего реагента 5% водного раствора сернокислой меди цинк обнаруживается в виде коричнево-зеленых пятен с $Rf = 0,5 \pm 0,04$.

Идентификация и количественное определение – по разделу 5 настоящей Инструкции.

Предел обнаружения 0,005мг/л.

## 5.7. Методы определения бария

Барий Ba Молекулярная масса – 137,33

Барий Ba – щелочно-земельный металл, серебристо-белый, сравнительно-мягкий, на воздухе быстро покрывается пленкой оксида BaO и пероксида $BaO_2$. Энергично реагирует с водой, кислотами.

Допускается пробоподготовка и определение бария в вытяжках из резин и пищевых продуктах атомно-абсорбционным методом.

5.7.1. Качественное определение бария с серной кислотой.

1. Принцип метода

Метод, изложенный в настоящей Инструкции основан на образовании сернокислого бария в результате взаимодействия ионов бария с серной кислотой с последующим визуальным определением появления мути или осадка.

2. Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы

При выполнении измерений должны применяться следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

Весы аналитические типа ВЛА-200 по ГОСТ 24104-2001

Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ 7328-2001

Печь муфельная МИМП-П по ТУ 3442.002.24662585-01

Баня водяная по ГОСТ 9147-80

Колбы мерные по ГОСТ 1770-74

Пипетки по ГОСТ 29227-91

Пробирки по ГОСТ 1770-74

Цилиндры мерные, вместимостью 10-250 по ГОСТ 1770-74

Стаканы химические по ГОСТ 19908-80

Фарфоровые чашки по ГОСТ 9147-80Е

Штатив лабораторный по ТУ 64-1.707-76

Стеклянные сосуды с притертой пробкой или с плотно закрывающейся стеклянной пластинкой (емкости для приготовления вытяжек из резин)

Фильтры бумажные обеззоленные по ТУ 6-09-1678-86

Необходимые реагенты

1. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, 10% раствор
2. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, концентрированная.
3. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72

3.Требования безопасности

Проведение измерений должно выполняться согласно требованиям правил безопасной работы в химических лабораториях и инструкций по эксплуатации приборов.

4.Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, медицинское или техническое, изучившие правила безопасной работы в химических лабораториях и настоящую Инструкцию.

5.Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для разных

климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха $20 \pm 5^0$С;

атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);

влажность воздуха не более 80% при температуре $25^0$С

6. Ход определения

50 мл вытяжки переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной или песочной бане. Сухой остаток озоляют в муфеле при температуре 550-$600^0$С (до получения золы белого или светло-кремового цвета)

Охлажденную золу растворяют в 3 мл 10% раствора соляной кислоты (если раствор мутный, его фильтруют), переносят в пробирку и добавляют 1-2 капли концентрированной серной кислоты. Появление мути или осадка указывает на присутствие бария (сернокислый барий).

Предел обнаружения 3 мг/л.

5.7.2. Определение бария спектрофотометрическим методом.

1. Принцип метода

Метод, изложенный в настоящей Инструкции, основан на фотометрировании окрашенного комплекса бария с нитхромазо в видимой области спектра.

2. Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы

При выполнении измерений должны применяться следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

Весы аналитические типа ВЛА-200 по ГОСТ 24104-2001

Набор гирь Г-2-210 по ГОСТ 7328-2001

Спектрофотометр СФ-26 или фотоэлектроколориметр с фильтром максимальной проницаемостью в диапазоне 640 нм с кюветами толщиной поглощающего свет слоя 1 см

Колбы мерные по ГОСТ 1770-74

Пипетки по ГОСТ 29227-91

Цилиндры мерные, вместимостью 10-250 по ГОСТ 1770-74

Стаканы химические по ГОСТ 19908-80

Колонка хроматографическая для ионообменной смолы

Стеклянные сосуды с притертой пробкой или с плотно закрывающейся стеклянной пластинкой (емкости для приготовления вытяжек из резин)

Необходимые растворы и реактивы

1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
2. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.
3. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77-1Н раствор.
4. Барий азотнокислый по ГОСТ 3777-76.
5. Нитхромазо по МРТУ 6-09-6514-70.

6. Катионообменная смола КУ-2 по ГОСТ 20298-74

Способ приготовления раствора реагента: 0,17 г нитхромазо растворяют в 50 мл дистиллированной воды и раствор пропускают через колонку с ионообменной смолой КУ-2 в $H^+$ форме.

Элюат собирают в мерную колбу, вместимостью 200 мл, и после того, как колонка будет полностью отмыта от реагента, доводят до метки дистиллированной водой. Концентрация раствора нитхромазо $10^{-2}$ М.

7. Стандартный раствор соли бария

Способ приготовления: точную навеску 0,0239г азотнокислого бария, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе, емкостью 500 мл. В 1 мл приготовленного раствора содержится 25,00мкг бария.

Построение калибровочного графика

В мерные колбы, вместимостью 25мл, последовательно переносят 0,5; 1,0; 1,5мл и т.д. стандартного раствора бария. В каждую колбу добавляют 1 мл нитхромазо ($10^{-3}$М); 0,5мл 1 Н раствора соляной кислоты, 10мл этанола или 10 мл ацетона, доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Определяют оптическую плотность на спектрофотометре (СФ- 26 и др.) относительно реагента при длине волны $\lambda$ = 640нм. Калибровочный график строят в координатах оптическая плотность – содержание бария в растворе, мкг/мл. Предел обнаружения 0,3мг/л.

## 3. Требования безопасности

Проведение измерений должно выполняться согласно требованиям правил безопасной работы в химических лабораториях и инструкций по эксплуатации приборов.

## 4. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, медицинское или техническое, изучившие правила безопасной работы в химических лабораториях и настоящую Инструкцию.

## 5. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для разных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха $20 \pm 5^0$С;

атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);

влажность воздуха не более 80% при температуре $25^0$С

## 6. Ход определения

В мерную колбу вместимостью 25мл, переносят 2-5мл вытяжки, добавляют последовательно 1мл нитхромазо ($10^{-3}$ М); 0,05мл 1н раствора соляной кислоты, 10мл этанола или 10мл ацетона, доводят до метки дистил-

лированной водой, и тщательно перемешивают. После 20-минутной выдержки раствор вновь доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и определяют в кювете с толщиной слоя 10мм при λ=640нм. Содержание бария находят по калибровочному графику и выражают в мг/л.

Расход этилового спирта:

а) для построения калибровочного графика – 0,08л;

б) для определения в вытяжке – 0,03л.

## 5.8. Газохроматографический метод определения акрилонитрила в модельных средах и пищевых продуктах

### 1.Общие сведения

Нитрил акриловой кислоты (НАК)

$CH_2$=CHCN Молекулярная масса – 53,06

Акрилонитрил - бесцветная жидкость со специфическим запахом, напоминающим пиридин. $T_{кип.}$- 77,3$^0$С, $T_{пл.}$ – 84,5$^0$С. Растворим в воде (7,3%), эфире, этаноле.

В воздухе находится в виде паров. При соединении с водой образует амид акриловой кислоты, при полном гидролизе дает акриловую кислоту.

НАК относиться к сильнодействующим веществам. Класс опасности - второй.

Предельно допустимая концентрация нитрила акриловой кислоты в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 2,0 мг/дм$^3$.

Предельно допустимая среднесуточная концентрация нитрила акриловой кислоты в атмосферном воздухе составляет 0,02мг/м$^3$.

Предельно допустимая концентрация нитрила акриловой кислоты в воздухе рабочей зоны составляет 0,5мг/м$^3$.

Допустимое количество миграции нитрила акриловой кислоты из полимерных материалов в водные вытяжки и модельные среды, имитирующие пищевые продукты, – 0,02мг/дм$^3$.

Предел обнаружения акрилонитрила в вытяжках — 0,002мг/ дм$^3$.

Относительная ошибка определения не превышает 15%.

### 2.Принцип метода

Метод основан на хроматографическом анализе парогазовой фазы после термостатирования водных вытяжек или модельных сред.

Термостатирование проводится в стеклянной, герметично закрытой емкости до установления равновесия между жидкой и газовой фазами.

Важнейшее условие успешного применения парофазного газохроматографического анализа – строгое соблюдение тождественности условий термостатирования, дозирования и всех параметров хроматографирования при калибровке и анализе проб.

3.Средства измерения, вспомогательные устройства и реактивы.

Средства измерений:

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором

Весы лабораторные ВЛР-200 аналитические ГОСТ 24104- 2001

Разновесы Г2-210

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0-100$^0$С, цена деления 1$^0$С

Микрошприцы МШ-10

Шприцы медицинские,

Колбы мерные, вместимостью25см$^3$ ГОСТ 25336-82

Пипетки, вместимостью 0.1, 1.0 и 10см$^3$ ГОСТ 20292-74

Вспомогательные устройства:

Дозатор равновесного пара «Хроматек» или ультратермостат, или водяная баня с контактным термометром.

Склянки вместимостью 40см$^3$ (можно использовать аптечные пузырьки вместимостью 40см$^3$), закрывающиеся навинчивающейся крышкой, в которой просверлено отверстие для взятия проб шприцем. Для уплотнения в крышку вставляется прокладка из инертной термостойкой резины на основе силиконового каучука марки СКТ. Под резиновую прокладку помещают снизу фторопластовую пленку или алюминиевую фольгу для предотвращения процессов сорбции — десорбции между резиной и испытуемой пробой и снижения «фона».

Колонка хроматографическая 3000х3мм

Материалы:

Аргон (ГОСТ 10157-79) высшего сорта или азот (ГОСТ 9293-4) газообразные.

Воздух сжатый (ГОСТ 17433-80).

Водород технический (ГОСТ 3022-80).

Реактивы:

Нитрил акриловой кислоты технический (ГОСТ 11097-86).

Спирт этиловый ректификованный технический (ГОСТ 18300-87), 90%, перегнанный.

Твердый носитель диатоминовый, динохром-Н (ТУ 6-09-3958-75) или другие подходящие носители с частицами размером 0,2-0,315мм (допускается использовать носитель с более мелким зернением).

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

Могут быть использованы другие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы по техническим и метрологическим характеристикам не уступающие указанным в настоящей Инструкции, не ухудшающие результат измерения.

4. Требования безопасности

Проведение измерений должны выполняться согласно требованиям правил безопасной работы в химических лабораториях и инструкций по эксплуатации приборов.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, медицинское или техническое, прошедшие специализацию по работе на газовом хроматографе, изучившие правила безопасной работы в химических лабораториях и настоящую Инструкцию.

6.Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для разных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха $20 \pm 5^0$C;

атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);

влажность воздуха не более 80% при температуре $25^0$C

7.Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка хроматографической колонки, приготовление стандартных градуировочных смесей, установление градуировочных характеристик.

Подготовка хроматографической колонки.

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 18ч при 150°С, не соединяя колонку с детектором. После охлаждения колонку подключают к детектору, хроматограф выводят на рабочий режим.

Условия хроматографирования:

Температура колонки —$100^0$C, испарителя - $150^0$C.

Скорость газа-носителя (аргона или азота) - 30см$^3$/мин,

Скорость потока водорода - 30см$^3$/мин,

Скорость потока воздуха - 300см$^3$/мин.

Время удерживания: акрилонитрила - 3 мин 40с,

Допускается корректировка условий хроматографирования при использовании различных видов хроматографов с условием полного разделения компонентов смеси на хроматограммах (рис. 1).

Приготовление стандартных градуировочных смесей.

Перед проведением анализа всю лабораторную посуду необходимо тщательно вымыть с соблюдением требований, предъявляемых к микроана-

лизу: обработать хромовой смесью не менее чем на 2ч, многократно промыть водопроводной и 4-5-кратно дистиллированной водой. Высушить.

Стеклянные медицинские шприцы перед анализом следует разобрать, промыть проточной водой и 2-3 раза прокипятить в дистиллированной воде, сливая и заменяя ее на свежую.

Микрошприцы промывают многократным (20-25 раз) прокачиванием растворителя, с которым предстоит работать (этанолом, водой и т. п.).

Стандартный раствор акрилонитрила в воде концентрацией от 0,3 до 0,5мг/см$^3$ приготавливают следующим образом:

В колбу вместимостью 25см$^3$ вносят 10—15см$^3$ дистиллированной воды, взвешивают с точностью до 0,0002г. После добавлении 8-14мм$^3$ акрилонитрила, колбу вновь развешивают и доводят объем до метки дистиллированной водой. Концентрацию вещества в растворе находят путем деления разности двух взвешиваний на объем колбы.

Установление градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на стандартных растворах

Построение градуировочного графика:

Для построения градуировочного графика в склянку вместимостью 40 см$^3$ вносят 10 см$^3$ дистиллированной воды и плотно завинчивают ее крышкой, снабженной резиновой и тефлоновой прокладками. Вместо тефлоновой прокладки можно использовать алюминиевую фольгу. С помощью микрошприцов МШ-1 и МШ-10 путем прокалывания прокладок последовательно вводят в склянку стандартный раствор акрилонитрила в количествах 0,2; 0,6; 1,0; 3,0 и 5,0мм$^3$, приблизительно соответствующих концентрации акрилонитрила в растворах 0,005-0,15 мг/дм$^3$. Перед дозированием каждого нового раствора микрошприц многократно промывают этим раствором.

При вводе стандартного раствора акрилонитрила в герметическую склянку конец иглы микрошприца МШ-1 или МШ-10 погружают в дистиллированную воду и, во избежание барботирования смеси, медленно опускают поршень. Затем склянку помещают в ультратермостат и термостатируют в течение 15мин. при $95 \pm 2^0$С. Заранее подогретым шприцем типа «Рекорд» (для этого в промежутках между анализами шприц в разобранном виде кладут на ультратермостат или испаритель хроматографа) набирают 5 см$^3$ воздуха и вводят в склянку. Затем, не вынимая иглы из склянки, прокачивая воздух, отбирают 5см$^3$ паровоздушной смеси и вводят ее в испаритель хроматографа. Перед отбором каждой последующей пробы баллон шприца многократно прокачивают сначала воздухом, а затем анализируемым паром внутри склянки. После отбора пробы пара ее необходимо сразу ввести в испаритель хроматографа, не допуская конденсации на стенках шприца.

На полученной хроматограмме измеряют высоты (Н, мм) или площади (S, мм$^2$) зарегистрированных детектором пиков акрилонитрила и строят

градуировочные графики зависимости H=f(C) или S=f(C), где С – концентрация искомого вещества в мг/дм$^3$. Площадь пика рассчитывают как произведение высоты пика на ширину, измеренную на половине его высоты.

Градуировочный график строят по трем сериям растворов. Каждая серия состоит из пяти градуировочных растворов различной концентрации в заданном диапазоне. Каждый градуировочный раствор хроматографируют не менее трех раз, за результат принимают среднее арифметическое значение. Полученные данные используются для расчета коэффициентов регрессии a и b прямой Y=a +bX методом наименьших квадратов. График строится с учетом вычисленных значений уравнения, где X – концентрация определяемого вещества.

8.Выполнение измерений.

Перед началом измерений проводят оперативный контроль градуировочного графика, используя 1-2 градуировочных раствора из диапазона измерений.

Полученные при хроматографировании значения Y не должны отклоняться от градуировочной прямой более чем на величину доверительной границы случайной составляющей градуировочного графика.

Проведение определения:

Пипеткой отбирают 10см$^3$ модельной среды, бывшей в непосредственном или опосредованном контакте с образцами, переносят в склянку вместимостью 40см$^3$ и плотно завинчивают крышкой с прокладками. Затем склянку помещают в ультратермостат и далее поступают так же, как описано выше для построения калибровочного графика.

Таким же образом проводят анализ контрольной пробы, не бывшей в контакте с образцом, используя для этого чистый шприц. В случае наличия посторонних пиков в контроле опыт повторяют, используя свежеперегнанную модельную среду, до получения стабильных результатов.

Концентрацию акрилонитрила находят по предварительно построенному градуировочному графику.

9. Вычисление результатов измерений

Количественный расчет содержания акрилонитрила в водных вытяжках и модельных средах проводят методом абсолютной калибровки по предварительно построенному градуировочному графику, как описано выше.

Порядок выхода акрилонитрила на хроматограмме и время удерживания должны соответствовать представленным на рис. 1.

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 устанавливают температуру колонки 70°С при сохранении всех остальных параметров анализа. В этом случае время удерживания мономеров и примесей увеличивается.

## 10. Внутренний оперативный контроль

Внутренний оперативный контроль качества результатов химического анализа (сходимость, воспроизводимость, точность) осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве анализов и принятия при необходимости оперативных мер по его повышению.

### Контроль сходимости выходных сигналов

Контролируемым параметром является относительный размах выходных сигналов хроматографа при вводах трех параллельных проб градуировочного раствора. Контроль осуществляется при проведении градуировки, при периодическом контроле градуировочных коэффициентов, а также при проведений измерений.

Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{S_{макс} - S_{мин}}{S_{ср}} \times 100 \leq = 15\%$$

где: S- площадь пика, кв.мм;

$S_{ср}$- среднее арифметическое значение площади пиков при вводе трех параллельных проб градуировочного раствора

### Контроль воспроизводимости

Периодичность контроля воспроизводимости измерения зависит от количества рабочих испытаний за контролируемый период и определяется планами контроля.

Контроль воспроизводимости результатов определения концентраций искомых веществ проводят путем сравнения расхождения между двумя результатами, полученными разными операторами с применением разных наборов посуды и оборудования для одной и той же рабочей пробы.

Результат контроля признается положительным, если расхождение между полученными результатами меньше или равно величине норматива воспроизводимости результатов.

### Оперативный контроль точности

Образцами для контроля являются представительные пробы вытяжек, к которым делаются добавки в виде раствора. Отбирают две пробы, к одной из них делают добавку в виде раствора акрилонитрила таким образом, чтобы содержание определяемого вещества в пробе увеличилось по сравнению с исходным на 50–150%. Каждую пробу анализируют в точном соответствии с прописью методики и в одинаковых условиях.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$| X_1 - X - C | < K_д$$

где: С-добавка к пробе в виде раствора с известной концентрацией, мкг/см$^3$;

Х-концентрация определяемого вещества в пробе, мкг/см$^3$;

$X_1$-концентрация определяемого вещества в пробе с добавкой, мкг/см$^3$;
$К_д$-норматив оперативного контроля погрешности.

В табл. 1 приведены нормы точности измерений акрилонитрила: относительная ошибка в соответствующих интервалах измерений при доверительной вероятности Р=0,95.

Таблица 1

Нормы точности измерений

| Название вещества | Интервал измерения, мг/дм$^3$ | Относительная ошибка, % |
|---|---|---|
| Акрилонитрил | 0,002 - 0,02<br>0,02 – 0,06 | 3,15 - 15<br>1,9 - 3, 15 |

## 5.9. Газохроматографический метод определения стирола в модельных средах и пищевых продуктах

### 1.Общие сведения

Стирол (винилбензол)

C6H5CH=CH2 Молекулярная масса – 104,15

Стирол – бесцветная жидкость с характерным запахом, мало растворим в воде, растворим в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, метаноле, сероуглероде, бензоле. Обладает наркотическим действием, раздражает слизистые оболочки, относится к 2 классу опасности.

Ткип. – 145,2 $^0$С, Тпл. – минус 30,6$^0$С.

Допустимое количество миграции стирола в модельные среды и пищевые продукты – 0,01мг/дм$^3$.

Предел обнаружения стирола: в водных и солевых вытяжках – 0,001мг/дм$^3$; в уксуснокислых – 0,002мг/дм$^3$; в пищевых продуктах – от 0,003 до 0,008мг/дм$^3$

Относительная ошибка определения не превышает 10%.

### 2. Принцип метода

Метод основан на хроматографическом анализе парогазовой фазы после термостатирования 10см$^3$ модельного раствора или 10г пищевого продукта. Термостатирование проводится в стеклянной, герметично закрытой ёмкости, до установления равновесия между жидкой и газовой фазами.

Важнейшее условие успешного применения парофазного газохроматографического анализа — строгое соблюдение тождественности условий термостатирования, дозирования и всех параметров хроматографирования при калибровке и анализе проб.

### 3.Средства измерения, вспомогательные устройства и реактивы.

Средства измерений:

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором

Весы лабораторные ВЛР-200 аналитические ГОСТ 24104- 2001

Разновесы Г2-210

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0- 100$^0$С, цена деления 1$^0$С

Микрошприцы МШ-10

Шприцы медицинские

Колбы мерные, вместимостью25см$^3$ ГОСТ 25336-82

Пипетки, вместимостью 0.1, 1.0 и 10см$^3$ ГОСТ 20292-74

Вспомогательные устройства:

Дозатор равновесного пара «Хроматек» или ультратермостат, или водяная баня с контактным термометром.

Склянки вместимостью 40см$^3$ (можно использовать аптечные пузырьки вместимостью 40см$^3$), закрывающиеся навинчивающейся крышкой, в которой просверлено отверстие для взятия проб шприцем. Для уплотнения в крышку вставляется прокладка из инертной термостойкой резины на основе силиконового каучука марки СКТ. Под резиновую прокладку помещают снизу фторопластовую пленку или алюминиевую фольгу для предотвращения процессов сорбции — десорбции между резиной и испытуемой пробой и снижения «фона».

Колонка хроматографическая 3000х3мм

Материалы:

Аргон (ГОСТ 10157-79) высшего сорта или азот (ГОСТ 9293-74) газообразные.

Воздух сжатый (ГОСТ 17433-80).

Водород технический (ГОСТ 3022-80).

Реактивы:

Стирол, ГОСТ 10003-90.

Спирт этиловый ректификованный технический (ГОСТ 18300-87), 90%, перегнанный.

Твердый носитель диатоминовый, динохром-Н (ТУ 6-09-3958-75) или другие подходящие носители с частицами размером 0,2-0,315 мм (допускается использовать носитель с более мелким зернением).

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

Могут быть использованы другие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы по техническим и метрологическим характеристикам не уступающие указанным в настоящей Инструкции, не ухудшающие результат измерения.

## 4.Требования безопасности

Проведение измерений должны выполняться согласно требованиям правил безопасной работы в химических лабораториях и инструкций по эксплуатации приборов.

5.Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, медицинское или техническое, прошедшие специализацию по работе на газовом хроматографе, изучившие правила безопасной работы в химических лабораториях и настоящую Инструкцию.

6.Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для разных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды» должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха $20 \pm 5^0$C;
атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800 мм рт.ст.);
влажность воздуха не более 80% при температуре $25^0$C

7.Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка хроматографической колонки, приготовление стандартных градуировочных смесей, установление градуировочных характеристик.

Подготовка хроматографической колонки.

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 18 ч при $150^0$C, не соединяя колонку с детектором. После охлаждения колонку подключают к детектору, хроматограф выводят на рабочий режим.

Условия хроматографирования:

Температура колонки —$100^{0C}$, испарителя - $150^0$C.
Скорость газа-носителя (аргона или азота) - 30см$^3$/мин,
Скорость потока водорода 30см$^3$/мин.
Скорость потока воздуха 300см$^3$/мин.
Время удерживания стирола - 13мин.

Допускается корректировка условий хроматографирования при использовании различных видов хроматографов и колонок с условием полного разделения компонентов смеси на хроматограмме.

Приготовление стандартных градуировочных смесей.

Перед проведением анализа всю лабораторную посуду необходимо тщательно вымыть с соблюдением требований, предъявляемых к микроанализу: обработать хромовой смесью не менее чем на 2 ч, многократно промыть водопроводной и 4-5-кратно дистиллированной водой. Высушить посуду.

Стеклянные медицинские шприцы перед анализом следует разобрать, промыть проточной водой и 2-3 раза прокипятить в дистиллированной воде, сливая и заменяя ее на свежую.

Микрошприцы промывают многократным (20-25 раз) прокачиванием растворителя, с которым предстоит работать (этанолом, водой и т. п.).

Стандартный раствор стирола в этаноле концентрацией от 0,3 до 0,5мг/см$^3$ приготавливают следующим образом:

В колбу вместимостью 25см$^3$ вносят 10-15см$^3$ перегнанного этанола, взвешивают с точностью до 0,0002г. После добавлении 8-14мм$^3$ стирола, колбу вновь развешивают и доводят объем до метки этанолом. Концентрацию вещества в растворе находят путем деления разности двух взвешиваний на объем колбы.

Установление градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на стандартных растворах

Построение градуировочного графика:

Для построения градуировочного графика в склянку вместимостью 40см$^3$ вносят 10 см$^3$ модельного раствора или 10г пищевого продукта и плотно завинчивают ее крышкой, снабженной резиновой и тефлоновой прокладками. Вместо тефлоновой прокладки можно использовать алюминиевую фольгу. С помощью микрошприцов МШ-1 и МШ-10 путем прокалывания прокладок последовательно вводят в склянку стандартный раствор стирола в количествах 0,2; 0,6; 1,0; 3,0 и 5,0мм$^3$, приблизительно соответствующих концентрации стирола в растворах 0,005-0,15мг/дм$^3$. Перед дозированием каждого нового раствора микрошприц многократно промывают этим раствором. Уксуснокислые растворы предварительно нейтрализуют сухим углекислым натрием до pH=7.

При вводе стандартного раствора стирола в герметическую склянку конец иглы микрошприца МШ-1 или МШ-10 погружают в раствор и, во избежание барботирования смеси, медленно опускают поршень. Затем склянку помещают в ультратермостат и термостатируют в течение 15мин. при $95 \pm 2^0$С. Заранее подогретым шприцем типа «Рекорд» (для этого в промежутках между анализами шприц в разобранном виде кладут на ультратермостат или испаритель хроматографа) набирают 5см$^3$ воздуха и вводят в склянку. Затем, не вынимая иглы из склянки, прокачивая воздух, отбирают 5см$^3$ паровоздушной смеси и вводят ее в испаритель хроматографа. Перед отбором каждой последующей пробы баллон шприца многократно прокачивают сначала воздухом, а затем анализируемым паром внутри склянки. После отбора пробы пара ее необходимо сразу ввести в испаритель хроматографа, не допуская конденсации на стенках шприца.

На полученной хроматограмме измеряют высоты (H, мм) или площади (S, мм$^2$) зарегистрированных детектором пиков стирола и строят градуи-

ровочные графики зависимости H=f(C) или S=f(C), где С – концентрация искомого вещества в мг/дм$^3$. Площадь пика рассчитывают как произведение высоты пика на ширину, измеренную на половине его высоты.

Градуировочный график строят по трем сериям растворов. Каждая серия состоит из пяти градуировочных растворов различной концентрации в заданном диапазоне. Каждый градуировочный раствор хроматографируют не менее трех раз, за результат принимают среднее арифметическое значение. Полученные данные используются для расчета коэффициентов регрессии a и b прямой Y=a +bX методом наименьших квадратов. График строится с учетом вычисленных значений уравнения, где X – концентрация определяемого вещества.

8.Выполнение измерений.

Перед началом измерений проводят оперативный контроль градуировочного графика, используя 1-2 градуировочных раствора из диапазона измерений.

Полученные при хроматографировании значения Y не должны отклоняться от градуировочной прямой более чем на величину доверительной границы случайной составляющей градуировочного графика.

Проведение определения

Пипеткой отбирают 10см$^3$ модельной среды, бывшей в непосредственном или опосредованном контакте с образцами, переносят в склянку вместимостью 40см$^3$ и плотно завинчивают крышкой с прокладками. Затем склянку помещают в ультратермостат и далее поступают так же, как описано выше для построения калибровочного графика. Уксуснокислые растворы предварительно нейтрализуют. Таким же образом проводят анализ контрольной пробы, не бывшей в контакте с образцом, используя для этого чистый шприц. В случае наличия посторонних пиков в контроле опыт повторяют, используя свежеперегнанную модельную среду, до получения стабильных результатов.

Концентрацию стирола находят по предварительно построенному градуировочному графику.

9.Вычисление результатов измерений

Количественный расчет содержания стирола в модельных средах и пищевых продуктах проводят методом абсолютной калибровки по предварительно построенному градуировочному графику, как описано выше.

10. Внутренний оперативный контроль

Внутренний оперативный контроль качества результатов химического анализа (сходимость, воспроизводимость, точность) осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве анализов и принятия при необходимости оперативных мер по его повышению.

Контроль сходимости выходных сигналов

Контролируемым параметром является относительный размах выход-

ных сигналов хроматографа при вводах трех параллельных проб градуировочного раствора. Контроль осуществляется при проведении градуировки, при периодическом контроле градуировочных коэффициентов, а также при проведений измерений.

Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{S_{макс} - S_{мин}}{S_{ср}} \times 100 \leq = 15\%,$$

где: S- площадь пика, кв.мм;

$S_{ср}$- среднее арифметическое значение площади пиков при вводе трех параллельных проб градуировочного раствора

Оперативный контроль воспроизводимости

Периодичность контроля воспроизводимости измерения зависит от количества рабочих испытаний за контролируемый период и определяется планами контроля. Контроль воспроизводимости результатов определения концентраций искомых веществ проводят путем сравнения расхождения между двумя результатами, полученными разными операторами с применением разных наборов посуды и оборудования для одной и той же рабочей пробы.

Результат контроля признается положительным, если расхождение между полученными результатами меньше или равно величине норматива воспроизводимости результатов.

Оперативный контроль точности

Образцами для контроля являются представительные пробы вытяжек, к которым делаются добавки в виде раствора. Отбирают две пробы, к одной из них делают добавку в виде раствора стирола таким образом, чтобы содержание определяемого вещества в пробе увеличилось по сравнению с исходным на 50-150%. Каждую пробу анализируют в точном соответствии с прописью методики и в одинаковых условиях.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$| X_1 - X - C | < K_Д,$$

где: С-добавка к пробе в виде раствора с известной концентрацией, мкг/см$^3$;

Х-концентрация определяемого вещества в пробе, мкг/см$^3$;

$X_1$-концентрация определяемого вещества в пробе с добавкой, мкг/см$^3$;

Кд-норматив оперативного контроля погрешности.

## 5.10. Исследование качества жиров (масляных вытяжек)

Основными показателями, характеризующим жиры, является кислотное число. Оно зависит от качества жиров, способа их получения и хране-

ния. При окислительных процесса, проходящих в жирах, кислотное число может изменяться.

Повышение кислотного числа свидетельствует о миграции химических агентов из резин после контакта их с жирами.

Определение кислотного числа в масляных вытяжках проводится по ГОСТ 5476-80

Кислотное число не должно изменяться по сравнению с холостой пробой на величину большую, чем расхождение между 2 параллельными определениями. Допускаемые расхождения между 2 параллельными не должны превышать 0,1мг при использовании рафинированного масла.

Приложение 1
к Инструкции 4.1.10-15-92-2005
«Санитарно-химические исследования
резин и изделий из них, предназначенных
для контакта с пищевыми продуктами»

# СПИСОК ИНГРЕДИЕНТОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РЕЗИН, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ

## Каучуки и ингредиенты, применяемые для изготовления резин, контактирующих с пищевыми продуктами

I. Каучуки

1.1. Каучук синтетический изопреновый СКИ-3П, время контакта не более 1 часа при температуре $40^0$С, ТУ 38.103244-81; СКИ-3НТП, стабилизированный ионолом, время контакта не более 1 часа, ТУ 38.103244-81.

1.2. Каучук синтетический бутадиеновый СКДЛР 1,2, ТУ 38.40307-81.

1.3. Каучук синтетический изопреновый СКИ-5 НТП.

1.4. Каучук синтетический бутадиеннитрильный СКН-26АМП с П-23.

1.5. Каучуки, применяемые в резинах, разрешенных МЗ Республики Беларусь.

1.6. Натуральный каучук, смокед-шито, светлый креп. Инструкция МНХП по приемке, хранению и испытанию импортного натурального каучука для завода резиновой промышленности от 21.02.83.

1.7. Бутилкаучук БК-2045М ТУ 38.003169-79.

1.8. Каучук синтетический натрий бутадиеновый (СКБ-30 рщ, СКБ-35рщ, СКБ-40рщ, СКБ-55брщ) ТУ 38.103452-79.

1.9. Каучук синтетический бутадиеннитрильный СКН-26, СКН-26М, СКН-18 и СКН-18М, СКН-40, ГОСТ 7738-79Е, СКН-26МП с П-23, ТУ 38.103264-80.

1.10. Каучук синтетический термостойкий (винилсиликоновый) СКТВ и СКТВ-1, ОСТ 38.03-10-78.

1.11. Этиленпропиленовый каучук СКЭП и этиленпропиленовый каучук с этилиденнорборненом СКЭПТ-Э, ТУ 38.403237-80.

II. Латексы

2.1. Натуральный центрифугированный латекс. Не вулканизированный. Импортный.

2.2. Натуральный латекс, вулканизированный. Импортный.

2.3. Латекс бутилкаучука. ТУ 38.103224-80.

2.4. латекс бутадиен-стирольный БС-50, ГОСТ 15080-77.

III. Ингредиенты

3.1. Вулканизующие агенты

3.2. Сера ГОСТ 127-76.

3.3. Перекись бензола ГОСТ 14888-78.
3.4. Перекись 2,4-дихлорбензоила ГОСТ 14888-78
3.5. Перекись диизопропилбензола (дикумила), ТУ 38.40230-80.
3.6. Дитиодикорфолин (диморфолиндисульфид, дисульфид М), ТУ 6-14-321-79. Импортный (сульфозан Р)

IV. Ускорители вулканизации
4.1.Вулкацит-п-экстра-Н (этилфенилдитиокарбамат цинка, карбамат ЭФЦ, ЭФК-цинка). Импортный. Hermat, (ЧССР), Woberit P экстра – N (ГДР).
4.2. Гуанидин Д (дифенилгуанидин), ГОСТ 40-80.
4.3. Тиурам Д (тетраметилтиурамдисульфид), ГОСТ 740-76.
4.4. Тиурам ЭФ (дифенилдиэтилтиурамдисульфид), ТУ 6-14-22-213-82 (разрешен письмом МЗ Республики Беларусь № 123-9/619-7 от 13.06.79).
4.5. Сульфенамид Ц (N-циклогексид-2-бенэтиазолид-сульфенамид), ТУ 6-14-868-81.
Сантокор импортный.
4.6. 2-моркаптобенэтиазол (2-МБТ, каптакс), ГОСТ 739-74.
4.7. 2,2 – дибенэтиазолилдисульфид (тиазол 2МБС, альтакс), ГОСТ 7087-75.
4.8.Мочевина (карбомид) ГОСТ 2081-75.
4.9.Диэтилдитиокарбамат цинка (этилцимат) ТУ 6-14-809-77.

V. Активаторы ускорителей.
5.1.Оксид магния, ГОСТ 4526-75.
5.2. Стеарат нартия, ТУ 6.09-8-70.
5.3. Стеарат кальция, ТУ 6.09-4233-76.
5.4. Белила цинковые сухие (оксид цинка), ГОСТ 202-84, марка П-1.
5.5. Делиия цинковые сухие, муфельные, марка М-1, ГОСТ 5.161-63.
5.6. Стеарат цинка. ТУ 6-09-4262-76, ТУ 6-09-4473-77.
5.7. Триэтиноламин ТУ 6-02-916-79.

VI. Противостаритель
6.1. Агидол-1 (ионол) (2,6-дитротбутил-4-метилфенол), ГОСТ 10894-76.
6.2.Агидол-2 (2,2-метилен-био (4-метил-6-трет-бутил-фенол) (НГ-2246), ТУ 38.101617-80.
6.3. Антиоксидант П-23 (2,4,6-три-трет-бутилфенол), ТК 6-14-26-77.
6.4. Неозон Д или Нафтам-2 (фенил- В-нафтиламин), ГОСТ 39-79.
6.5. Агидол-40 (2,4,6-три (3,5-дитребутил-4-оксибензил) мезителен), ТУ 38.103217-73.
6.6. САО-6-импортный (2,2-тио-бис-(6-трет-бутил-4-метил-фенол).

VII. Наполнители
7.1. Сажа белая (тонкодисперсная двуокись кремния):
а) БС-30, БС-50, БС-100, БС-120, ГОСТ 18307-78;

б) БС-150, ТУ 6-18-187-74;
в) Аэросил, ГОСТ 14922-77;
г) У-333, ТУ 6-18-184-74.

7.2. Мел природный обогащенный, ГОСТ 12085-73.
Мел химический осажденный, ГОСТ 8253-79.
Мел природный химический дисперсный МТД-1, ТУ 21-РСФСР-763/79.

7.3. Каолин обогащенный для резинотехнических и пластмассовых изделий, искусственных кож и тканей, ГОСТ 19608-76.
Каолин обогащенный для парфюмерной промышленности, ГОСТ 21258-76.

7.4. Двуокись титана пигментная, ГОСТ 9808=76.

7.5. Актинап, ТУ 38.10380-81.

7.6. Кальция окись, ГОСТ 8677-76.

7.7. Углекислый кальций, ГОСТ 4530-76.

7.8. Силикат кальция, ТУ 38.103309-76.

7.9. Магния окись, ГОСТ 4526-76.

7.10. Магнезия жженая техническая, ГОСТ 844-79, марки А-1. ТУ 21-25-217-78.

7.11. Тальк молотый из руд Оногского месторождения, марки А-1, ТУ 21-25-217-78.
Тальк молотый для производства резиновых изделия и пластмасс, ГОСТ 19729-74.
Тальк корейский (разрешен письмом МЗ Республики Беларусь № 123-14/1974-7 от 15.12.78).

7.12. Липотон, «Липотон сухой», ГОСТ 907-72.

7.13. Барий сернокислый, ГОСТ 3158-75.
Барий сернокислый для баритирования бумаг, ГОСТ 5694-77.

7.14. Углерод технический для производства резины, ГОСТ 7885-77.
ДГ-100 канальный активный (к 354).
ПМГ-ЗНН – печной полуактивный (П-701).
ПМ-ЗОВ[x]) – печной полуактивный (П-705).
ПМ-50 – печной среднеактивный (П-514).
ПМ-75 – печной активный (П-324).
ПМ-15 – печной малоактивный (П-803).

7.15. Углерод тежнический ПМ-4ОН (П-702) производства Туймазинского завода, ТУ 38.11528-77.

7.16. Углерод технический ПМО-101Н (П243-0), ТУ 38.415106-82.

VIII. Мягчители и пластификаторы

8.1. Стеарин, «Кислота стеариновая техническая», ГОСТ 6484-64.

х) Вводятся в резины только в комплекте с углеродом ДГ-100 и ПМ-75 и не более 50% от общего количества вводимого углерода.

8.2. Олеиновая кислота, «Кислота олеиновая техническая», ГОСТ 7580-55.
8.3. Воск природный.
8.4. Диоктилсебационат, ГОСТ 8728-77, «Пластификаторы»
8.5. Диоктилфталат, ГОСТ 3728-77, «Пластификаторы».
8.6. Фригит, ТУ 38.103292-80.
8.7. Вазелиновое масло медицинское, ГОСТ 3164-78.
8.8. Парафин марки П-1, П-2, ГОСТ 23683-79.
8.9. Канифоль сосновая, ГОСТ 19113-84.
Канифоль таловая, ГОСТ 14201-83.
8.10. Масло индустриальное И-8А, ГОСТ 20779-75.
8.11. Фактис темный, ТУ 38.106257-79.
8.12. Низкомолекулярный полиэтилен (продукт побочный производства ПЭВД), ТУ 6051837-82.
8.13. Льняное масло, импортное.
8.14. Церезин марки И-80, ГОСТ 2488-79.
8.15. Нетоксол, ТУ 38.101999-84.
8.16. Атктический полипропилен, ТУ 6-05-1902-81.

IX. Антискорчинги

9.1. Бензойная кислота, ГОСТ 10521-78.
9.2. Янтарная кислота, ГОСТ 6341-75.
9.3. Щавелевая кислота, ГОСТ 5673-68.
9.4. Молочная кислота, ГОСТ 490-79. «Кислота молочная пищевая»
9.5. Сорбиновая кислота. ГОСТ 15582-70.

X. Парообразователи

10.1. Уксусная кислота, ГОСТ 6968-76. «Кислота уксусная лесохимическая».
10.2. Аммоний углекислый. ГОСТ 3770-75.
Аммоний углекислый пищевой, ГОСТ 18916-73.
Соли углеаммонийные, ГОСТ 9325-79.
10.3. Натрий кислый двууглекислый (бикарбонат), ГОСТ 2156-76.
10.4. Азодикарбомид (порофор ЧХЗ-21), ТУ 6-03-408-80.

XI. Красители

11.1. Ультрамарин, марка УС, ОСТ 6-10-404-77.
11.2. Пигмент голубой фталоцианиновый (органический краситель), ГОСТ 6220-76.
11.3. Лак рубиновый СК (огранический краситель), ГОСТ 7436-84.
11.4. Прямой оранжевый светопрочный 2Е, ГОСТ 19102-73 «Красители органические».
11.5. Пигмент красный железоокисный марки К, ТУ 6-10-1618-77.
11.6. Пигмент желтый светопрочный 23, ГОСТ 22699-77.

XII. Противоадгезины

12.1. Глицерин дистиллированный высшего сорта, ГОСТ 6824-76.

XIII. Специфические ингредиенты латексных смесей.

13.1 Поверхностно-активные вещества (эмульгаторы, диспергаторы, стабилизаторы).

13.1.1. Диспергатор НФ, лейканол (натриевая соль динафтилметилсульфокислоты), ГОСТ 6848-79.

13.1.2. Эмульвин-импортный.

13.1.3. Триполифосфат, ГОСТ 13493-77Е.

13.1.4. Алкилсульфонат натрия марки Е-30, импортный.

13.1.5. Продукт ОП-7, ОП-10, ГОСТ 8433-81.

13.1.6 Полиэтиленгликоль, ТУ 6-14-826-78.

13.1.7. Жидкость полиметилсилоксановая ПМС-300, ПМС-400, ГОСТ 13032-77.

13.1.8. Аммиак водный технический, ГОСТ 9-77.

13.1.9. Гидрат окиси калия технический, ГОСТ 9285-78.

13.2. Загустители

13.2.1. Казеин технический (кислотный, сычужный), ГОСТ 17626-81

13.2.2. Карбоксиметилцелюлоза, ОСТ 6-05-386-80.

13.2.3. Акриловая эмульсия АК-216-48, ТУ 6-01-2-614-81.

Приложение 2
к Инструкции 4.1.10-15-92-2005
«Санитарно-химические исследования резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами»

## ПЕРЕЧЕНЬ ВЕЩЕСТВ, КОТОРЫЕ НЕОБХОДИМО ОПРЕДЕЛЯТЬ В МОДЕЛЬНЫХ СРЕДАХ И ДОПУСТИМЫЕ КОЛИЧЕСТВА МИГРАЦИИ (ДКМ)

| № п/п | Наименование ингредиентов резины | Определяемое химическое вещество | ДКМ мг/л |
|---|---|---|---|
| 1 | Каучуки СКН различных марок (бутадиеннитрильный) | Нитрил акриловой кислоты | 0,02 |
| 2 | Тиурам Д | а) тетраметилтиурамдисульфид<br>б) диметилдитиокарбамот цинка | 0,03<br>- совместно для тиурама и цимата |
| 3 | Этилцимат | Диэтилдитиокарбамат цинка | 0,03 |
| 4 | Тиурам ЭФ | а) диэтилдифенилдитиокарбамат цинка<br>б) диэтилдифенилтиура<br>в) моноэтиланилин | 1,0<br>1,0<br>0,5 |
| 5 | Вулкацит-П-экстра-Н | а) диэтилдифенилдитиокарбамат цинка<br>б) моноэтиланилин | 1,0<br>0,5 |
| 6 | Дифенилгуанидин | Дифенилгуанидин | 0,15 |
| 7 | Сульфенамид Ц | а) циклогексил-2-бензотиазолилсульфенамид<br>б) 2- меркаптобензтиазол | 0,15<br>0,15 |
| 8 | Каптакс | 2- меркаптобензтиазол | 0,15 |
| 9 | Альтакс | 2- меркаптобензтиазол | 0,15 |
| 10 | Дитиодиморфолин | Дитиодиморфолин | 0,50 |
| 11 | Перекись дикумила | Ацетофенон | 0,1 |
| 12 | Неозон Д | N-фенил-b-нафтиламин | 0,2 |
| 13 | Ионол (П-21) | 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол | 0,5 |
| 14 | Противостаритель П -23 | 2,4,6-три-требутилфенол | 0,5 |
| 15 | Белила цинковые | Ионы цинка | 1,0[x)] |
| 16 | Барий сернокислый | Ионы бария | 0,1 |
| 17 | Литопон (смесь равных количеств сернокислого бария и сернистого цинка) | Ионы цинка | 1,0[x)] |
| 18 | Диоктилфталат | Диоктилфталат | 2,0 |
| 19 | Поверхностно-активное вещество СП-10 | | 0,1 |

x) – для резин на основе СНК (с тиурамом Д) ДКМ 0,50 мг/л.

Нормирование ингредиентов, не вошедших в данную таблицу осуществляется по СанПиН № 13-3 РБ 01 «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами»

Приложение 3
к Инструкции 4.1.10-15-92-2005
«Санитарно-химические исследования
резин и изделий из них, предназначенных
для контакта с пищевыми продуктами»

## ОБРАЗЕЦ ДЕГУСТАЦИОННОЙ КАРТЫ

Фамилия, имя, отчество _____

Дата проведения анализа _____

№№ растворов, не отличающихся от контрольного _____

по запаху_____ по привкусу_____

1. Характер запаха исследуемого раствора (фенольный, ароматический, посторонний, неопределенный и т.д.).
2. Характер привкуса исследуемого раствора (горьковатый, щиплющий, нефтепродуктов, посторонний, неопределенный).
3. Интенсивность запаха и привкуса исследуемых растворов в баллах.

| №№ растворов | Запах в баллах | Привкус в баллах |
|---|---|---|
| 1 | | |
| 2 | | |
| 3 | | |

Подпись_____

Приложение 4
к Инструкции 4.1.10-15-92-2005
«Санитарно-химические исследования
резин и изделий из них, предназначенных
для контакта с пищевыми продуктами»

# ОБОСНОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ПРОВЕДЕНИЯ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ ВЫТЯЖЕК ИЗ ЛАТЕКСНЫХ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ ПАСТ

В отличие от резиновых прокладок уплотнительные пасты практически не имеют контакта с содержимым консервных банок. Контакт пленки с пищевыми продуктами практически отсутствует. Он может произойти только в случае значительного нарушения геометрии закаточного шва, например, при ударе банки и ее деформации. Если допустить, что нарушение геометрии происходит по всей длине окружности верхнего и нижнего швов банки (что практически не может произойти), то общая поверхность возможного контакта будет равна удвоенной площади кругового кольца шириной «в», т.е.

$$S_{общ.} = 2\pi B(d_п+B) \qquad (1)$$

где: $S_{общ.}$ – общая поверхность максимально возможного контакта;
$d_п$ – внутренний диметр кольца пасты;
в – ширина кольца пасты в закаточном шве.

$$D_п = Д_б + a \qquad (2)$$

где: $Д_б$ – наружный диаметр банки;
а – толщина крышки банки.

из отношений (1) и (2), получаем:

$$S_{общ.} = 2\pi B(Д_б+a+B) \qquad (3)$$

Согласно ГОСТ 5981-82, наружный диаметр банок № 6 $Д_б$ = 87 мм, согласно ГОСТ 16680-70, толщина крышки а = 0,22 мм.

Распилов с помощью теневого проектора, равна = 0,1мм. Подставив эти значения в выражение (3), получаем:

$$S_{общ.} = 2\pi \times 0{,}1\ (87+0{,}22+0{,}1) = 54{,}8\ мм^2 = 0{,}55см^2$$

Поскольку объем банок № 6 согласно ГОСТ 5981-82, равен 270мм, соотношение между общей поверхностью возможного контакта пленки пасты в закаточном шве и объемом содержимого банки будет равно:

0,55 : 270 = 1 : 500

Так как при закатке банок нельзя полностью исключить случайного контакта содержимого банки с пленкой пасты, принято решение контролировать пленки пасты на содержание в них характерных для каждой данной рецептуры пасты микропримесей. Контроль должен производится в соответствии с условиями приготовления вытяжек, приведенными в таблице[x)] (Рекомендуемые модельные среды и условия приготовления вытяжек) и по методикам настоящей инструкции.

Приложение 5
к Инструкции 4.1.10-15-92-2005
«Санитарно-химические исследования
резин и изделий из них, предназначенных
для контакта с пищевыми продуктами»

## ПЕРЕЧЕНЬ РЕЗИН РЕКОМЕНДУЕМЫХ ДЛЯ КОНТАКТА С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ

| № п/п | Шифр резины | Рецептура резин | Примечание |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 5 |
| 1. Резины общего назначения – для производства деталей, прокладок, используемых в молочной, безалкогольной, винодельческой, маслобойной, жировой, консервной промышленности для прокладок к бочкам для грибов. | | | |
| 1 | 52-510 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчитель – диоктилфталат | Контакт кратковременный (до 1 часа) |
| 2 | 52-519 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчитель - диоктилфталат | Контакт кратковременный (до 1 часа) |
| 3 | 52-649 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; мягчитель – диоктилфталат | |
| 4 | 52-470 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; мягчитель – диоктилфталат | |
| 5 | 52-107 | На основе каучука натурального НК; ускорители – вулкацет ПэН, сульфацид Ц; мягчитель – масло вазелиновое | |
| 6 | 52-690Б | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчитель – диоктилфталат | |
| 7 | 52-1116 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М; ускоритель – сульфацид Ц; мягчитель – диоктилфталат | |
| 8 | 52-1117 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М; ускоритель – сульфацид Ц; тиурам, мягчитель – диоктилфталат | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 9 | 52-563 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М с П-23; ускоритель – тиурам, мягчитель – диоктилфталат | |
| 10 | 52-498 | На основе каучука натурального НК; ускоритель – тиурам; мягчитель – масло вазелиновое | |
| 11 | 52-509 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М с П-23; ускоритель – вулкацит ПэН, мягчитель – диоктилфталат | Контакт кратковременный (1 час) |
| 2. Резины, применяемые в безалкогольной промышленности | | | |
| 12 | 52-436 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М или СКН-26М с П-23; ускоритель – вулкацит ПэН, мягчитель – диоктилфталат или фригит | |
| 13 | 52-446 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М или СКН-26М с П-23; ускоритель – вулкацит ПэН, мягчитель – диоктилфталат или фригит | |
| 14 | 52-498 | На основе каучука натурального НК; ускорители – вулкацет ПэН, сульфацид Ц; мягчитель – масло вазелиновое | |
| 15 | 52-401 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М; ускоритель – вулкацит ПэН, мягчитель – стеарин | |
| 16 | 52-448 | На основе каучука синтетического этилен-пропиленового СКЭПТ-Э и бутилкаучука БК; ускорители – вулкацит пэН, тиурам; мягчитель-стеарин | Контакт не свыше 1 часа при температуре не выше $20^0$С |
| 17 | 52-511 | На основе каучука синтетического этилен-пропиленового СКЭПТ-Э и бутилкаучука БК; ускорители – вулкацит пэН, тиурам; мягчитель-стеарин | Контакт не свыше 1 часа при температуре не выше $20^0$С |
| 18 | 52-499 | На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - вазелиновое масло | |
| 19 | 52-500 | На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель – стеарин | |
| 20 | 52-500Б | На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - вазелиновое масло | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 21 | 52-499-1 | На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - вазелиновое масло | |
| 22 | 52-549 | На основе каучука натурального НК и синтетического изопренового СКИ-3С; ускоритель – вулкацит ПэН, сульфенамид «Ц»; мягчитель – стеарин | Контакт кратковременный (не более 1 часа) |
| 23 | 52-552 | На основе каучука натурального НК и синтетического изопренового СКИ-3С; ускоритель – вулкацит ПэН, сульфенамид «Ц»; мягчитель – вазелиновое масло | Контакт кратковременный (не более 1 часа) |
| 24 | 52-428Б | На основе каучука натурального НК; ускоритель – вулкацит ПэН, сульфенамид «Ц»; мягчитель – стеарин | Контакт кратковременный (не более 1 часа) |
| 25 | 52-686 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель – вулкацит ПэН, мягчитель – диоктилфлалат, фригит | Контакт кратковременный (не более 1 часа) |
| 26 | 52-687 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель – вулкацит ПэН, мягчитель – диоктилфлалат, фригит | Контакт кратковременный (не более 1 часа) |
| 27 | 52-687Б | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель – вулкацит ПэН, мягчитель – диоктилфлалат, фригит | Контакт кратковременный (не более 1 часа) |
| 28 | 52-688 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель – вулкацит ПэН, мягчитель – диоктилфлалат, фригит | Контакт кратковременный (не более 1 часа) |
| 29 | 52-689 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26МП; ускоритель – вулкацит ПэН, мягчитель – диоктилфлалат, фригит | Контакт кратковременный (не более 1 часа) |
| 30 | 52-530 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26МП; ускоритель – тиурам ЭФ, мягчитель – диоктилфлалат | |
| 31 | 52-112 | На основе каучука натурального НК; ускорители – вулкацит ПэН, тиурам; мягчитель – масло И80А | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 32 | 52-108 | На основе каучука натурального НК; ускорители – тиурам; мягчитель – масло вазелиновое | |
| 33 | 6а-3 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКМ-26М; ускорители – тиурам, сульфенамид «Ц»; мягчитель – стеарин | Контакт кратковременный |
| 34 | 52-428 | На основе каучука натурального НК; ускорители – сульфенамид «Ц», улкацид ПэН; мягчители – стеарин | При условии тщательной гигиенической обработки |
| 35 | ПЛ-217 | На основе каучука синтетического этилен-пропиленового СКЭЛТ-Э; ускорители – вулкацит ПэН; мягчитель – стеарин | |
| 36 | 52-517 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускорители – тиурам, вулкацит ПэН; мягчитель – фригит | Контакт кратковременный (до 1 часа) |
| 3. Резины, применяемые в винодельческой промышленности | | | |
| 37 | 52-435 | На основе бутилкаучука НК; ускоритель – тиурам; мягчитель – стеарин | Контакт не свыше 10 минут при температуре до $40^0$С |
| 38 | 52-437 | На основе бутилкаучука НК; ускоритель – вулкацит ПэН; мягчитель – стеарин | Контакт не свыше 10 минут при температуре до $40^0$С |
| 39 | 52-478 | На основе каучука натурального НК; ускоритель – дифенилгуанидин, мягчители – фригит, олеиновая кислота | Контакт не свыше 1 часа при температуре не более $20^0$С |
| 40 | 52-436 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26 или СНК-26М с П-23; ускорители – вулкацит ПэН, мягчители – диоктилфлалат, фригит | |
| 41 | ПЛ-217 | На основе каучука синтетического этилен-пропиленового СКПТ-Э; ускарители – вулкацит пэН; мягчитель – стеарин | |
| 42 | 52-448 | На основе каучука синтетического этилен-пропиленового СКПТ-Э и бутилкаучука; ускарители – вулкацит ПэН, тиурам; мягчитель – стеарин | Контакт не свыше 1 часа при температуре не более $20^0$С |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 43 | 52-499 | На основе каучука натурального НК; ускоритель – тиурам; мягчитель – вазелиновое масло | |
| 44 | 52-428Б | На основе каучука натурального НК; ускорители - вулкацит ПэН, сульфенамид «Ц», мягчитель – стеарин | Контракт кратковременный (до 1 часа) |
| 45 | 52-446 | На основе каучука синтетического бутадиен-нитрильного СКН-26 или СНК-26М с П-23; ускорители – вулкацит ПэН, мягчители – диоктилфлалат, фригит | |
| 46 | 52-428 | На основе каучука натурального НК; ускоритель – вулкацит ПэЭ, сульфенамид «Ц»; мягчитель – стеарин | |
| 47 | 52-49 | На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам, мягчитель - вазелиновое масло | |
| 48 | 52-428 | На основе каучука натурального НК; ускорители – вулкацит ПэН, сульфенамид «Ц»; мягчитель – стеарин | При условии обязательной гигиенической обработки |
| 49 | 52-498 | На основе каучука натурального НК; ускорители – тиурам; мягчитель – масло вазелиновое | |
| 50 | 52-111 | На основе каучука натурального НК; (светлый креп 75%), СКД-ЛР (в растворе бензина 25%); ускорители – тиурам, вулкацит ПэН; мягчители – масло ИВ-А, стеарин | |
| 51 | ПЦ-7 | На основе каучука синтетического бутадиенового СКД-ЛР; ускоритель – сульфенамид «Ц»; мягчители – масло вазелиновое, стеарин | |
| 52 | 52-507а | На основе каучука натурального НК; ускорители – вулкацит ПэН; мягчитель – масло вазелиновое | |
| 5. Резины для деталей, контактирующих с молоком | | | |
| 53 | 6а-1 | На основе каучука синтетического бутадиен-нитрильного СКН-26М с П-23; ускорители – тиурам, сульфенамид «Ц»; мягчители – дибутилфталат, фригит | |
| 54 | 52-433 | На основе каучука синтетического бутадиен-нитрильного СКН-26М; ускорители – вулкацит ПэН, сульфенамид «Ц»; мягчители – дибутилфталат, фригит | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 55 | 52-446 | На основе каучука синтетического бутадиен-нитрильного СКН-26М или СКН-26; ускорители – вулкацит ПэН, сульфенамид «Ц»; мягчители - дибутилфталат, фригит | Дополнительная обработка |
| 56 | 52-782 | На основе каучука синтетического бутадиен-нитрильного СКН-26М с П-23; ускорители – тиурам; сульфенамид «Ц»; мягчители – дибутилфталат, фригит | |
| 6. Резины, предназначенные для изготовления деталей, контактирующих с продуктами питания при повышенных температурах (прокладок к кастрюлям соковаркам, термосам) | | | |
| 57 | ИРП-1338 | На основе каучука синтетического силоксанового СКТВ | |
| 58 | ИРП-1344 | На основе каучука синтетического силоксанового СКТВ | |
| 59 | 52-517 | На основе каучука синтетического бутадиен-нитрильного СКН-26; ускорители – тиурам; вулкацит ПэН; мягчители – стеарин | Кратковременный контакт (до 1 часа) |
| 60 | 6а-2 | На основе каучука синтетического бутадиен-нитрильного СКН-26; ускорители – тиурам; вулкацит ПэН; мягчители – стеарин | При условии обязательной гигиенической обработки |
| 61 | 52-448 | На основании каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель – тиурам; мягчитель – дибутилфталат | |
| 62 | 52-439 | На основе каучука синтетического бутадиен-нитрильного СКН-26М с П-23; ускорители – вулкацид ПэН, мягчители - дибутилфталат | При условии обязательной гигиенической обработки |
| 63 | 52-444 | На основе каучука синтетического бутадиен-нитрильного СКН-26М; ускоритель – тиурам; мягчители диоктилфталат или фригит | При условии обязательной гигиенической обработки |
| 64 | С-482 | На основе каучука синтетического силиконового СКТВ | |
| 65 | 52-446 | На основе каучука синтетического бутадиен-нитрильного СКН-26 или СКН-26М или СКН-36МП с П-23; ускоритель – вулкацит ПэН; мягчители диоктилфталат или фригит | При условии обязательной гигиенической обработки |
| 66 | БР-1 (БП-3050) | На основе каучука синтетического бутадиен-стирольного СКН-26М; ускорители – тиурам, сульфамид «Ц», мягчитель – стеарин | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 67 | 52-518 | На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускорители – тиурам, вулкацти п-экстра-Н; мягчитель – стеарин | |
| Резины, предназначены для деталей комплектующих оборудование пищевой промышленности | | | |
| 68 | БП-768 | На основе изопренового каучука СКН-3; ускоритель - сульфенамид «Ц»; мягчитель – стеарин | Контакт не выше одних суток при температуре не выше $100^0$С |
| 69 | БП-769 | На основе изопренового каучука СКН-3; ускоритель - сульфенамид «Ц»; мягчитель – стеарин | Контакт не выше одних суток при температуре не выше $100^0$С |
| 70 | БП-811 | На основе изопренового каучука СКН-3; ускоритель - сульфенамид «Ц»; мягчитель – стеарин | Контакт не выше одних суток при температуре не выше $100^0$С |
| 71 | БП-811 | На основе изопренового каучука СКН-3; ускоритель - сульфенамид «Ц»; мягчитель – стеарин | Контакт не выше одних суток при температуре не выше $100^0$С |
| 72 | БП-8126 | На основе синтетического каучука бутадиеннитрильного СКН-26; ускорители – сульфенамид «Ц», тиурам; мягчитель – диоктилфталат | При условии предварительной обработке кипячением в воде |
| 73 | ПС-05 (БП-3326) | На основе синтетического каучука бутадиеннитрильного СКН-40М; ускорители – сульфенамид «Ц», тиурам; мягчители - диоктилфталат и низкомолекулярный полиэтилен | Контакт с молоком и растительным маслом, продуктами консервирования |
| 74 | БЩ-1185 | На основе синтетического силоксанового каучука СКТВ-1; мягчитель – стабилизатор СМ-2 | |
| 75 | БЩ-1231 | На основе синтетического силоксанового каучука СКТВ-1; мягчитель – стабилизатор СМ-2 | |
| 76 | ПС-23 (БП-2028) | На основе синтетического каучука бутадиеннитрильного СКН-40М; ускорители – сульфенамид «Ц», тиурам; мягчители - диоктилфталат и низкомолекулярный полиэтилен | |
| 77 | ПС-04 (БП-1981) | На основе этиленпропиленового каучука СКЭП, вулканизирующий агент – пероксимон Р-40 | Контакт с молоком |

Приложение 6
к Инструкции 4.1.10-15-92-2005
«Санитарно-химические исследования
резин и изделий из них, предназначенных
для контакта с пищевыми продуктами»

Таблица 1

## УСЛОВИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСКОРИТЕЛЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ ДИТИОКАРБОМИНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

| Определяемое соединение | Сорбент | Величина Rf в подвижных фазах | | | | | Окраска пятна на хроматограмме с проявляющим реагентом | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Гексанхлористый метилен 2:3 | Бензолхлористый метилен (или хлороформ) 4:1 | Фиксан циклогексан 3:1 | Хлористый метилен или хлороформ (2-х ступенчатое хроматографирование)[x)] | Хлористый метилен, бензол, гексан 1:1:0,5 | Дитизон | Модифицированный нингидриновый реагент или раствор сернокислой меди | Реактив Драгендорфа | 2,6- дихлорхинон-4 хлоримид (прогрев при 100-105$^0$С) в течение 10 мин |
| Тиурам Д | Силикагель + Гипс, «Силуфол» (закрепленный слой) | 0,24+-0,04 | - | - | 0,32+-0,04 | - | - | желто-зеленая | Красная | Красно-коричневая |
| Цимат | | 0,51+-0,04 | - | 0,40+-0,02 | 0,56+-0,04 | - | малиновая | зелено-коричневая | | |
| Тиурам Е | | 0,41+-0,04 | - | - | - | - | - | желто-зеленая | | |
| Этилцимат | | 0,71+-0,04 | - | 0,60+-0,02 | - | - | малиновая | зелено-коричневая | | |
| Тиурам ЭФ | | - | 0,34+-0,02 | - | - | 0,30+-0,02 | - | желто-зеленая | | |
| Вулкацит-П-экстра-Н | | - | 0,49+-0,02 | 0,54+-0,02 | - | 0,45+-0,02 | малиновая | зелено-коричневая | | |

x) Двухступенчатое (или 2-х кратное) хроматографирование – пластинку выдерживают в камере до подъема ПФ на 4-5 см, вынимают, высушивают и затем опять (повторно) хроматографируют до подъема ПФ на 10-12 см.

Приложение 7
к Инструкции 4.1.10-15-92-2005
«Санитарно-химические исследования
резин и изделий из них, предназначенных
для контакта с пищевыми продуктами»

Таблица 2

## УСЛОВИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСКОРИТЕЛЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛА

| Определяемое соединение | Сорбент | Величина Rf в повижной фазе | Окраска пятен с проявляющими реагентами | | | Предел обнаружения, мг/л | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Хлористый метилен или хлороформ | 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид | Реактив Драген-форфа | Бромфеноловый синий с азотнокислым серебром | | |
| Каптакс | Силикагель + Гипс, «Силуфол» | 0,26+-0,02 | оранжево-красная | красно-оранжевая | Лиловая | 0,02-0,03 | Пластинки с 2,6-дихлорхинонхлоримидом выдерживаются в течение 5-10 мин при температуре 100-105$^0$С |
| Альтакс | | 0,40+-0,02 | желтая | красно-оранжевая | | 0,03-0,05 | |
| Сульфенамид Ц | | 0,49+-0,02 | желто-оранжевая | малиновая | | 0,03-0,08 | |

Приложение 8
к Инструкции 4.1.10-15-92-2005
«Санитарно-химические исследования
резин и изделий из них, предназначенных
для контакта с пищевыми продуктами»

Таблица 3

## УСЛОВИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ В ТОНКОМ СЛОЕ СОРБЕНТА

| Определяемое вещество | Сорбент | Величина Rf в подвижных фазах | | | Окраска пятна на хроматограмме с окрашивающим реагентом | | | Предел обнаружения, мг/л | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Четыреххлористый углерод | Четыреххлористый углерод-эфир 9:1 | Гептан-толуол 1:1 | 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид | Диазотированный п-нитроанилин | Фосфорномолибденовая кислота | | |
| Агидол-1 (ионол) | Силикагель «Силуфол» | 0,78+-0,02<br>0,80+-0,02 | -<br>- | 0,61+-0,03<br>- | -<br>- | -<br>- | Синяя (после выдержки в парах аммиака) | 0,05 | После опрыскивания выдерживают 0,5 мин в парах аммиака |
| Противостаритель П-23 | Силикагель «Силуфол» | 0,78+-0,02<br>0,80+-0,02 | -<br>- | 0,70+-0,03<br>- | -<br>- | -<br>- | -//- | 0,05 | |
| Нафтам-2 (неозон Д) | Силикагель | - | 0,73+-0,02 | - | сине-фиолетовая | малиновая | - | 0,01 | |

Приложение 9
к Инструкции 4.1.10-15-92-2005
«Санитарно-химические исследования
резин и изделий из них, предназначенных
для контакта с пищевыми продуктами»

Таблица 4

## УСЛОВИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ДИКУМИЛА И АЦЕТОФЕНОЛА МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ В ТОНКОМ СЛОЕ СОРБЕНТА

| Определяемое вещество | Сорбент | Величина Rf в подвижных фазах | | | Окраска пятна на хроматограмме с окрашивающим реагентом | | Предел обнаружения, мг/л | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Ксилол | Бензол | Бензол-ацетон (4:1) | Раствор роданистого аммония в ацетоне, содержащий сульфат железа | 2,4-динитрофенилгидразин солянокислый | | |
| Перекись дикумила | Силуфол | 0,76+-0,04 | 0,95+-0,04 | - | красно-коричневая | - | 0,01 | - |
| Ацетофенон | Силуфол | - | - | 0,68+-0,04 | - | желто-оранжевая | 0,01 | окраска устойчива в течение 2 минут |

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Постановление Главного государственного санитарного врача Республики Беларусь от 26 декабря 2005 г. № 258 об утверждении Инструкции 4.1.10-15-92-2005 ..... 2

Инструкция 4.1.10-15-92-2005
САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЗИН И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ КОНТАКТА С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ 3-93

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ..... 3
1. Гигиенические требования ..... 4
2. Текущий государственный санитарный надзор ..... 5
3. Порядок проведения исследований и условия моделирования ..... 6
4. Проведение органолептических исследований ..... 9
5. Методы определения индивидуальных веществ, выделяющихся из резин ..... 12
5.1.Определение ускорителей вулканизации и продуктов их превращения ..... 17
5.1.1. Определение ускорителей вулканизации группы тиурамов и производных дитиокарбаминовой кислоты (тиурамы, цимат, этилцимат, вулкацит – П - экстра Н ..... 17
5.1.2. Определение продукта распада ускорителя вулканизации вулкацита – П - экстра Н – моноэтиланилина ..... 21
5.1.3. Определение ускорителей вулканизации производных 2- меркаптобензтиазола (альтакс, каптакс, сульфенамид Ц) ..... 24
5.1.4. Определение серосодержащих ускорителей вулканизации дитиодиморфолина ..... 27
5.1.5. Определение дифенилгуанидина ..... 31
5.2. Определение стабилизаторов (антиоксидантов) - ионол (агидол-1), алкофен ББ (противостаритель П-23), неозон Д (нафтан 2) ..... 33
5.3. Определение пластификаторов эфиров фталиевой кислоты ..... 37
5.3.1 Определение ДБФ и ДОФ (дибутил- и диоктилфталатов) методом ТСХ ..... 37
5.3.2 Газохроматографический метод определения диоктилфталата и дибутилфталата в модельные среды и пищевые продукты .... 40
5.4. Определение пероксидов ..... 48
5.5. Определение неионогенного поверхностно-активного вещества (ОП-10) ..... 51
5.6. Определение ионов цинка ..... 54

5.7. Методы определения бария ..... 57
5.7.1. Качественное определение бария с серной кислотой ..... 58
5.7.2. Определение бария спектрофотометрическим методом ..... 59
5.8. Газохроматографический метод определения акрилонитрила в модельных средах и пищевых продуктах ..... 61
5.9. Газохроматографический метод определения стирола в модельных средах и пищевых продуктах ..... 67
5.10. Исследование качества жиров (масляных вытяжек) ..... 72
Приложение 1 Список ингредиентов для изготовления резин, контактирующих с пищевыми продуктами ..... 74
Приложение 2 Перечень веществ, которые необходимо определять в модельных средах и допустимые количества миграции (ДКМ) ..... 79
Приложение 3 Образец дегустационной карты ..... 80
Приложение 4 Обоснование условий приготовления и проведения санитарно-химических анализов вытяжек из латексных уплотнительных паст ..... 81
Приложение 5 Перечень резин рекомендуемых для контакта с пищевыми продуктами ..... 82
Приложение 6 Условия определения ускорителей производных дитиокарбоминовой кислоты методом тонкослойной хроматографии ..... 89
Приложение 7 Условия хроматографического определения ускорителей производных 2-меркаптобензтиазола ..... 90
Приложение 8 Условия определения антиоксидантов методом хроматографии в тонком слое сорбента ..... 91
Приложение 9 Условия определения перекиси дикумила и ацетофенола методом хроматографии в тонком слое сорбента ..... 92

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. Настоящая Инструкция подготовлена ГУ «Гомельский областной центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья», ГУ «Республиканский центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья» Министерства здравоохранения Республики Беларусь.

2. Утверждена постановлением Главного государственного санитарного врача Республики Беларусь от 26 декабря 2005 г. № 258.

3. Введена взамен «Методических указаний по санитарно-химическому исследованию резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами» № 4077-86, утверждённых заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 10 марта 1986 г.

gost.e-ecolog.ru