РЭСПУБЛІКА БЕЛАРУСЬ
Міністэрства аховы здароўя
ГАЛОЎНЫ ДЗЯРЖАЎНЫ САНІТАРНЫ ЎРАЧ РЭСПУБЛІКІ БЕЛАРУСЬ
220048, г. Мінск, вул. Мяснікова. 39
факс 200-64-59 E-mail:gost.e-ecolog.ru

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 № 256

Об утверждении Инструкции 4.1.10-15-90-2005
«Осуществление государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, 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. 10-15-90 -2005 «Осуществление государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами» и ввести её в действие на территории Республики Беларусь с 01 марта 2006 г.

2. С момента введения в действие на территории Республики Беларусь Инструкции 4.1.10-15-90-2005 «Осуществление государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами» не применять на территории Республики Беларусь «Методические указания по осуществлению государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами» № 4149-86, утверждённые заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 29 сентября 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

gost.e-ecolog.ru

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

Инструкция 4.1.10-15-90-2005

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО САНИТАРНОГО НАДЗОРА ЗА ПРОИЗВОДСТВОМ И ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ КЛАССА ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ КОНТАКТА С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ

Минск - 2005

УТВЕРЖДЕНО
Постановление
Главного государственного
санитарного врача
Республики Беларусь
26 декабря 2005 г. № 256

Инструкция 4.1.10-15-90-2005 «ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО САНИТАРНОГО НАДЗОРА ЗА ПРОИЗВОДСТВОМ И ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ КЛАССА ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ КОНТАКТА С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ»

ГЛАВА 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

1. Синтетические полимерные материалы класса полиолефинов (полиэтилен разной плотности; полипропилен различных технологических схем получения; полибутен; полиметилпентен; сополимеры этилена с пропиленом, пропилена с этиленом, этилена с бутиленом; модифицированные марки этих полимеров) находят все более широкое использование в пищевой промышленности и других отраслях агропромышленного комплекса. Они предназначены для изготовления жесткой тары (всевозможных емкостей, тары, посуды), пленочных упаковочных изделий (пакетов, полужесткой тары тубного типа), деталей продовольственных машин и холодильников, фильтрующих материалов, прокладок и укупорочных средств, в составе комбинированных упаковочных материалов.

Полиолефины относятся к высокомолекулярным углеводородам алифатического ряда, полученных полимеризацией соответствующих олефинов (этилена, пропилена, бутилена и т.д.), которые и являются структурными звеньями их цепных макромолекул линейного строения.

В качестве полимеризационной среды и для удаления из полиолефинов металлорганических катализаторов используют растворители: спирты (изопропиловый, пропиловый, изобутиловый, бутиловый, метиловый), бензин, гептан и др. В свою очередь остатки растворителей удаляют сушкой полимеров. Наиболее распространенными составными элементами катализаторов являются: алюминий, титан, хром, ванадий, магний, кремний.

С целью предохранения от деструкции и старения полиолефины перерабатываются с добавкой стабилизаторов (антиоксидантов) и стабилизирующих систем синергичного действия. Стабилизаторы и другие добавки (наполнители, модифицирующие агенты, красители, пигменты и др.) для

полиолефинов, предназначенных к использованию в пищевой промышленности, должны быть разрешены Министерством здравоохранения Республики Беларусь.

2. Исследователи полиолефинов отечественного производства установили, что гигиенические показатели изделий и вытяжек (появление запаха, привкуса) находятся в прямой зависимости от содержания в полимере низкомолекулярных фракций и остаточных количеств растворителей, а также от интенсивности миграции в модельные среды низкомолекулярных фракций, растворителей и окисляемых органических веществ. Марки полиолефинов, получившие положительную гигиеническую оценку, отличаются миграцией незначительных количеств химических веществ, характеризующихся малой токсичностью.

При решении вопроса о возможности использования полиолефинов в пищевой промышленности лимитирующим показателем является специфический запах, который появляется у изделия (прежде всего, жестких емкостях закрытого типа) с повышением температуры окружающей среды.

Появление запаха у полиолефиновых изделий является отражением сложных процессов, обусловленных, с одной стороны, выделением комплекса летучих веществ в результате деструкции материала при его высокотемпературной переработке (грануляции, получении изделий), а с другой – миграцией остатков технологических веществ (растворителей и др.).

Поэтому для получения изделий с удовлетворительными органолептическими показателями, прежде всего, необходим контроль за соблюдением температурных режимов на всех стадиях переработки. Переработка при температурах, превышающих рекомендуемые, приводит к резкому ухудшению органолептических показателей изделий, связанных с миграцией в вытяжки продуктов термоокислительной деструкции, в том числе формальдегида.

ГЛАВА 2
ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПОЛИОЛЕФИНАМ, ИСПОЛЬЗУЕМЫМ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1. Изделия из полиолефинов (или их образцы в виде соответствующих моделей) в стандартных условиях лабораторных испытаний не должны иметь запаха выше 1 балла. Поверхность изделий должна быть ровной, гладкой и однотонной. Покрытия на основе полиолефинов должны быть равномерными по толщине, без наплывов и повреждений поверхности.

2. При контакте с модельными средами изделия не должны сообщать им запаха или привкуса выше 1 балла, изменять цвет и прозрачность, характер поверхности и форму изделий. Покрытие на основе полиолефинов не

должны отторгаться от подложки, а комбинированные материалы – расслаиваться.

3. При санитарно-химическом исследовании изделий миграция веществ не должна превышать допустимых количеств миграции (ДКМ).

4. На изделиях, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, должны быть определенным образом обозначены (с учетом принципов современной индексации) следующие сведения:

для пленки, пленочных изделий, емкостных изделий одноразового использования – указание «ПИЩЕВАЯ», «ПИЩЕВОЙ»;

для жестких емкостных изделий многократного, длительного использования: а) предприятие – изготовитель, б) марка полиолефина и номер партии, в) дата изготовления – месяц, год. На изделиях, имеющих ограничения в использовании, должна быть соответствующая надпись.

5. Конструкция изделий многократного использования должна облегчать возможность мойки и чистки, не должна способствовать их загрязнению. Переходы стенок изделий должны быть плавными, без острых углов, а ребра жесткости (повышающие прочность тонкостенных изделий) должны иметь конусность и закругления на углах. Цвет поверхности изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, должны быть светлого тона, допускающего возможность контроля чистоты мойки.

6. Все новые полиолефины, намечаемые для использования в пищевой промышленности, требуют полной гигиенической оценки. Под термином «Новые полиолефины» подразумевается материал, полученный с использованием принципиально новых технологических схем и решений (новых мономеров или их сочетаний; новых катализаторов или систем растворителей; новых методов модифицирования или переработки; новых добавок или композиций и др.), которые привели к изменениям химической или физической структуры пластика и, соответственно, появлений у него новых свойств, что в итоге потребовала разработки новой или внесения существенных изменений в существующие технические нормативные правовые акты (далее ТНПА). Изменения в конструкции изделий из полиолефинов (если это не повлекло изменений эксплуатации, в частности, не привело к ужесточению температурно-временных и других условий применения) дополнительному согласованию не подлежат.

7. В рецептуру полиолефинов, предназначенных для использования в пищевой промышленности, не должны входить вещества, опасные в токсикологическом отношении (по общетоксическому, специфическому и другим видам биологического действия). При нанесении покрытий на основе полиолефинов в качестве подложки могут применяться только разрешенные материалы. Клей и одгезивы, используемые для создания комбинированных материалов с применением полиолефинов, должны выбираться из числа разрешенных.

8. Полиолефины и композиции на их основе, предназначенные для контакта с пищевыми продуктами, не должны содержать полициклические углеводороды канцерогенной активности (бензапирен и др.), соли тяжелых металлов и другие опасные для здоровья примеси. Поэтому исходное сырье для полиолефинов пищевого назначения должно соответствовать требованиям достигнутого уровня высшей степени очистки (99,99 %).

9. В условиях токсикологических экспериментов на животных, проведенных с учетом оценки действия всего комплекса мигрирующих веществ (водные и масляные вытяжки), не должно быть выявлено неблагоприятного действия на организм.

10. Для изготовления изделий длительного, многократного использования должны выбираться марки полиолефинов с необходимыми токсикологическими характеристиками, обеспечивающими стабильность гигиенических свойств, высокие показатели химической стойкости и механической прочности.

11. Выпуск полиолефинов для пищевой промышленности проводится только при наличии ТНПА на конкретные марки материала и готовые изделия (ГОСТ, СТБ, ТУ, технологических регламентов и др.), строгом соблюдении оптимальных (исключающих перегрев материала) температурно-временных режимов переработки.

ГЛАВА 3
ПОРЯДОК ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ПРОВЕДЕНИЯ ГИГИЕНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Исследования по гигиенической оценке полиолефинов для пищевой промышленности проводятся в плане государственного санитарного надзора, производственного санитарного контроля и общественного санитарного контроля аккредитованными лабораториями по установленным методикам.

2. Гигиеническая оценка полиолефинов включает:

органолептические исследования, – завершаются заключением о целесообразности продолжения исследований или несоответствии изделия гигиеническим требованиям;

санитарно-химические исследования, – завершаются заключением о пригодности изделий для использования по назначению или необходимости дальнейших исследований в одном из двух направлений (опытная эксплуатация изделий; токсикологические эксперименты);

исследование изделий в условиях опытной эксплуатации (в установленном порядке), – завершается предоставлением документа о результатах проведенных испытаний;

токсикологические исследования, – завершаются гигиеническими регламентами о возможности и условиях применения полиолефина в пищевой промышленности.

3. Для проведения необходимого объема исследований заинтересованные организации (разработчик, предприятие изготовитель или организация, применяющая изделие) представляют образцы изделий и сопровождающую документацию.

4. Количество изделий определяется задачами (объемом) исследования. Минимальное количество образцов одной марки материала составит (при емкости в мл.): до 100 – 50 шт., до 200 – 25 шт., до 300 – 20 шт., до 400 – 15 шт., до 500 – 10 шт., до 1000 – 5 шт.; для упаковочной пленки одной толщины – около 1 $м^2$; для покрытия на пластинках – 30 шт. – размером 40х50 мм. При необходимости заказчик по согласованию с учреждением, выполняющим исследование, предоставляет дополнительное количество изделий, обеспечивающие выполнение полноты объема исследований.

5. Объем изделий не должен превышать 1 л. В случае, если изделия превышают указанный объем (крупногабаритные виды и др.), заказчик по согласованию с учреждением-исполнителем гигиенических исследований предоставляет их модели.

6. Изделия (или их модели) должны быть изготовлены (качественно, без дефектов) по технологии, которая будет использована при выпуске идентичной продукции в промышленном (серийном масштабе). Санитарно-химическая оценка, как правило, основывается на результатах изучения готовых изделий. Вместе с тем, предусмотрено также определение гигиенических показателей исходных материалов, гранул, дисков, брусков и др. (см. ГОСТ 22648 «Пластмассы. Методы определения гигиенических показателей»). Данные этих исследований, осуществляемых преимущественно в целях производственного контроля, представляют интерес при выяснении причин несоответствия выпускаемой продукции гигиеническим требованиям (прежде всего при неудовлетворительных органолептических показателях готовых изделий).

Срок представления изделия на испытания – не более 10 суток после из изготовления.

7. Сопроводительная документация должна включать:

7.1. Наименование полиолефина, указание базовой марки (с перечислением всех ингредиентов ее рецептуры), использованной для изготовления предоставленных образцов. При необходимости представляется полная информация о рецептуре изучаемой марки материалов (в установленном порядке).

7.2. ТНПА (ГОСТ, СТБ, ТУ и др. на базовую марку полиолефинов и отдельных ингредиентов рецептуры).

7.3. ТНПА на представленные изделия, обоснование необходимости разработки изделий рекомендованного ассортимента для пищевой промышленности и других отраслей агропромышленного комплекса (с указанием физико-механических и химических свойств материала), методы анализа новых ингредиентов рецептуры.

7.4. Краткое описание особенностей технологии получения полиолефинов данной марки и ее переработки в изделия (с указанием исходных продуктов, использованных для синтеза полимера, а также температурных режимов переработки по соответствующим пунктам технологического регламента; номера партии, даты изготовления и др.)

7.5. Указание областей предполагаемого использования изделия в отраслях пищевой промышленности и агропромышленного комплекса, особенностей их эксплуатации (виды и ассортимент пищевых продуктов; температура затаривания; длительность и условия хранения и др.).

7.6. Инструкцию по мойке изделий в процессе их эксплуатации (или описание режима мойки изделия).

7.7. Предполагаемый срок службы (длительность эксплуатации) изделий.

7.8. Результаты испытаний, проведенных ранее производственными учреждениями и лабораториями (по настоящей Инструкции).

7.9. Наименование организации (предприятия, объединения), ответственной за выпуск материала и изделий.

8. Для проведения исследований в порядке осуществления текущего санитарного надзора отбор образцов изделий проводится центром гигиены и эпидемиологии, на территории обслуживания которой, расположено предприятие-изготовитель или переработчик полиолефинов (с составлением общепринятого акта отбора образцов). При этом количество образцов, предусмотренное п.3 может быть уменьшено. Предприятие, выпускающее контролируемую продукцию, обязано предоставить следующие материалы:

8.1. Наименование полиолефина; указание базовой марки, перечисление всех ингредиентов рецептуры марки полиолефина, использованной для изготовления контролируемых образцов изделий.

8.2. ТНПА (ГОСТ, СТБ, ТУ и др.) на базовую марку полиолефина и отдельные ингредиенты рецептуры.

8.3. ТНПА на образцы изделий, взятые для контроля.

8.4. Краткое описание особенностей технологии получения полиолефина данной марки и ее переработки в изделия (с указанием температурных режимов по зонам в соответствии с требованиями по паспортным и другим характеристикам марки, необходимости маркировки изделий по требованиям п. 1.4; дата изготовления изделия).

8.5. Данные производственного лабораторного контроля качества выпускаемой продукции (контролируемого ассортимента) на соответствие гигиеническим требованиям.

9. На основании анализа результатов проведенных исследований решается вопрос о возможности и условиях практического использования изученных полиолефинов в конкретных отраслях пищевой промышленности. В итоге разрабатываются соответствующие гигиенические регламенты (при гигиенической оценке новых полиолефинов) или составляется гигиеническое заключение (при санитарно-химической оценке отдельных марок и изделий).

ГЛАВА 4
ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО САНИТАРНОГО НАДЗОРА

1. Предупредительный государственный санитарный надзор

Предупредительный санитарный надзор предусматривает проведение полного объема исследований по гигиенической оценке новых полиолефинов (санитарно-химических и токсикологических) с разработкой научно-обоснованных гигиенических регламентов применения изделий в пищевой промышленности и других отраслях агропромышленного комплекса.

2. Текущий государственный санитарный надзор

Текущий санитарный надзор включает:

2.1. Учет предприятий, выпускающих полиолефины пищевого назначения.

2.2. Анализ нормативно-технических правовых актов (ГОСТ, ТУ, МРТУ, технологических регламентов и др.):

а) по требованиям к чистоте исходного сырья;

б) по особенностям технологии получения и переработки полиолефинов;

в) по основным технологическим характеристикам базовых марок полиолефинов и отдельных ингредиентов рецептуры;

г) по гигиеническим требованиям к готовым изделиям выпускаемого ассортимента.

2.3. Контроль за работой производственных лабораторий и анализ данных производственного контроля за качеством выпускаемой продукции на соответствие техническим требованиям.

2.4. Контроль соблюдения требований ТНПА в технологическом процессе получения и переработки полиолефинов. Особое внимание уделяется эффективности сушки полимера (удаление из полимер-порошка, гранул ос-

татков растворителей) и соблюдение температурных режимов по стадиям переработки материала (грануляции, изготовлению изделий).

3. Производственный санитарный контроль

Производственный контроль осуществляется лабораториями предприятий, выпускающих изделия, предназначенные для контакта с продуктами питания. Производственный санитарный контроль включает:

1.1. Органолептические исследования изделий и вытяжек.

1.2. Определение в изделиях остаточных растворителей, формальдегида, содержания низкомолекулярных фракций, определение общего количества органических веществ в водной вытяжке по их окисляемости, бромирующих веществ проводится по методам изложенным в данной Инструкции или другими методами, утвержденными в установленном порядке.

1.3. Контроль параметров технологического процесса обеспечивающих получение изделий с удовлетворительными гигиеническими показателями.

1.4. Критерии оценки.

Для обоснования гигиенического заключения о возможности использования контролируемой марки (изделия) и полиолефинов по назначению анализируют все имеющиеся данные (материалы сопроводительной документации, результаты органолептических и химических исследований). Если интенсивность запаха изделия не превышает 1 балла, модельные растворы не приобретают запаха и привкуса интенсивностью более 1 балла, а миграция лимитирующих в гигиеническом отношении ингредиентов рецептуры не превышает установленных величин (ДКМ), изделие признается удовлетворительным и пригодным для применения по назначению.

ГЛАВА 5
ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Лабораторные исследования образцов и вытяжек из них включают: органолептические исследования, санитарно-химические, токсикологические исследования и обобщение результатов исследований с выдачей гигиенического заключения.

1. Органолептические и санитарно-химические исследования[1]

Методическая схема органолептических и санитарно-химических исследований полиолефинов включает:

[1] Объем санитарно-химических исследований, осуществляемых в порядке экспертизы устанавливается, исходя из особенностей технологии получения материала, его рецептуры и переработки в изделия.

а) Определение органолептических показателей изделий и вытяжек, полученных обработкой изделий различными модельными средами;

б) Определение в водной вытяжке окисляемых веществ;

в) Определение в водной вытяжке бромирующих соединений;

г) Определение перехода из полиолефинов (за исключением материалов на основе полиэтилена низкого давления высокой плотности, получаемого газофазным методом) в модельные среды остатков растворителей;

д) Определение в вытяжках продуктов деструкции полимера (формальдегида и др.);

е) Определение содержания в полимерном материале (изделиях) остатков растворителей и низкомолекулярных фракций;

ж) Определение в вытяжках добавок (стабилизаторов, антиоксидантов, наполнителей и др.).

Следует иметь в виду также санитарно-химическую оценку изделий, бывших в эксплуатации, изучение миграции в различные модельные среды катализаторов, солей тяжелых металлов, полициклических ароматических углеводородов – в первую очередь бензапирена и других химических веществ (в зависимости от особенностей технологии и рецептуры новых пластиков).

Характеристика исследуемого изделия

Указывается вид изделий, его форма, объем и намечаемая область использования. Затем после осмотра изделия дается описание его органолептических показателей по схеме: цвет, особенности поверхности (ровная, гладкая, шероховатая и т.д.), наличие запаха (в баллах)

Подготовка изделий к исследованиям

Подготовка изделия к исследованиям проводится, исходя из условий ожидаемого использования:

1) Изделия моют теплой (40–45^{0}С) водопроводной водой при помощи марли, тщательно ополаскивают дистиллированной водой; затем изделию дают высохнуть.

2) Изделие исследуют сразу после изготовления. Это относится к изделиям, которые будут использоваться (заполняться пищевым продуктом) непосредственно после их формирования, например, при упаковке пищевых продуктов на современных высокопроизводительных автоматических линиях и др.

2. Исследование изделий, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами:

с влажностью свыше 15 %:

Изделия подвергают обработке определенными модельными средами, имитирующими свойства пищевых продуктов. Условия моделирования (выбор модельных сред, соотношение площади образца к объему модельной

среды, экспозиция, температурный режим) определяют исходя из ожидаемых условий эксплуатации изделий, в соответствии с требованиями Инструкции 2.3.3.10-15-64-2005 «Санитарно-химические исследования изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, контактирующих с пищевыми продуктами»

с влажностью до 15 %:

При этих исследованиях используется способность определенных пищевых продуктов (хлеб, печень, мука, масло и др.) сорбировать летучие вещества; кроме того, проводится определение летучих веществ, выделяемых образцом в воздушную среду.

В изделие (или эксикатор с образцом – при изучении отдельных деталей) помещают тот или иной пищевой продукт и закрывают крышкой. Одновременно в качестве контрольного испытания пищевой продукт помещают в стеклянную банку (или эксикатор без образца) и закрывают крышкой.

Условия моделирования (соотношение площади образца к объему эксикатора, экспозиция, температурный режим) определяют в соответствии с требованиями Инструкции 2.3.3.10-15-64-2005 «Санитарно-химические исследования изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, контактирующих с пищевыми продуктами». Испытания проводят с учетом эксплуатации изделий на практике согласно выше указанной Инструкции.

Органолептические исследования

Изделие после обработки модельным раствором осматривают и описывают его органолептические показатели в сравнении с исходными (до обработки) по вышеуказанной схеме (см. Приложение 2;3).

Органолептический анализ проводится по методике и требованиям Инструкции 2.3.3.10-15-64-2005 «Санитарно-химические исследования изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, контактирующих с пищевыми продуктами» и приложениям 2;3.

Санитарно-химический анализ вытяжек

При санитарно-химическом анализе вытяжек сочетают интегральные методы, позволяющие определить суммарное количество мигрирующих веществ (включая и ответственные за появление запаха у изделий), и специфические, с помощью которых мигрировавшие вещества идентифицируются.

Определение органических растворителей – исходя из особенностей технологии получения полиолефина или комбинированного материала на основе полиолефинов (необходимость определения конкретного ингредиента определяется по СанПиН 13-3 РБ 01; анализ проводится по методам приложения 4-7).

Определение продукта деструкции (формальдегида) в вытяжках (по методам приложения 8).

Определение летучих веществ, обуславливающих запах полимерных изделий (по методам приложения 9).

Определение бромирующих веществ и окисляемости бихроматным методам (по «Инструкции 2.3.3.10-15-64-2005). При необходимости получения сравнительных данных, определение содержания в вытяжках окисляемых веществ проводят и другими методами: перманганатным, иодатным и др.

В случае если рецептура новых марок полиолефинов включает другие гигиенически значимые ингредиенты, необходимо изучение возможности и особенностей миграции и этих веществ.

Гигиенические показатели и нормативы веществ, выделяющихся из полимерных материалов класса полиолефинов, контактирующих с продуктами питания, представлены в Санитарных правилах и нормах №13-3 РБ 01 «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов контактирующих с пищевыми продуктами» и Методических рекомендациях № 124-0010 «Гигиеническая оценка изделий из полистирола и полипропилена предназначенных для упаковки и хранения пищевых продуктов»

3. Токсикологические эксперименты на животных

3.1. Изучение различных сторон токсикологического действия вытяжек путем постановки длительных опытов на животных являются заключительным этапом исследований по гигиенической оценке полиолефинов.

3.2. Токсикологические исследования проводятся при гигиенической оценке новых полиолефинов. Кроме того, токсикологические исследования необходимы:

Если материал имеет сложную рецептуру, но отсутствуют достаточно чувствительные методы химического определения отдельных гигиенически значимых ингредиентов или отсутствуют соответствующие величины ПДК.

В случаях, когда нельзя исключить возможность образования неизвестных (не идентифицированных) продуктов деструкции полиолефинов в процессе переработки и эксплуатации изделий.

3.3. Длительность токсикологических опытов (затравки животных вытяжками) в соответствии с требованиями методической схемы постановки подобных исследований обычно составляет 12 месяцев. Вместе с тем, в каждом конкретном случае продолжительность экспериментов устанавливается дифференцированно (применительно к видам, маркам и рецептурам новых полиолефинов; степени изученности в токсикологическом отноше-

нии веществ-мигрантов и др.) и может не превышать 8 мес. (но составлять не менее 6 мес.).

3.4. Основным видом экспериментальных животных являются беспородные белые крысы (в отдельных случаях, например, в опытах по изучению специфических видов биологического действия, применяются белые мыши, проводятся исследования с использование культуры клеток и др.)

3.5. Для экспериментов отбираются молодые, растущие животные с исходным весом (массой) 100-120 грамм (крысы) и 18-20 грамм (мыши). Подбор животных в группы проводится по истечении срока карантина (обычно до 20 суток) в соответствии с общими в токсикологии требованиями: идентичности возраста, веса, пола и сопоставимости фоновых показателей (в опытных и контрольных группах). Целесообразно использовать животных одного пола (в большинстве случаев предпочтительно самцов).

3.6. Количество животных, необходимое для получения сравнимых (достоверных) результатов, устанавливается соответствующими расчетами, исходя из задач исследования, длительности опытов, числа выбранных тестов, требующих забоя животных (например, изучение проницаемости гистогенетических барьеров, витальное окрашивание, исследование гонадотоксического эффекта и других патоморфологических показателей). При этом руководствуются требованием статистики о минимальном числе наблюдений, позволяющих получить репрезентативные данные с вероятностью различий 95% (не менее 5), при определении биохимических и физиологических показателей обычно не менее 8 и 10; при изучении массы тела – все животные.

3.7. Число животных в исходный период эксперимента должно превышать расчетное, так как животные с крайними («выскакивающими») показателями нарушают однородность групп и удаляются из опыта.

3.8. Для максимального приближения эксперимента к реальным условиям эксплуатации изделий из новых полиолефинов широкого назначения в качестве изучаемого фактора используют водные и жировые (обычно масляные) вытяжки, которые включают в питание с учетом физиологической структуры рациона для лабораторных животных (крыс, мышей). В отдельных случаях применяют и другие вытяжки (например, молочные и др.), изучают модельные среды (в том числе, воду), сорбировавшие летучие вещества из полиолефиновых изделий (см. выше 3.1.3.).

3.9. Особенности приготовления вытяжек (по температуре обработки изделий и настаивания, сроке экспозиции) определяются результатами санитарно-химических исследований (исходя из максимальной интенсивности миграции). Для получения водных вытяжек используют дистиллированную воду.

3.10. Кратность обработки изделия зависит от условий ожидаемого использования на практике:

а) изделия одноразового применения обрабатывают однократно и каждый раз новые, не бывшие в употреблении;

б) изделия многократного, длительного применения обрабатывают или в течение определенного отрезка времени или на протяжении всего срока токсикологического эксперимента (в зависимости от результатов санитарно-химических исследований). В последнем случае рекомендуется проводить периодическое (не реже 1 раза в месяц) санитарно-химическое исследование вытяжек (для получения водной вытяжки используют дистиллированную воду).

3.11. Животные содержатся в обычных условиях вивария. Водные вытяжки животные получают из стеклянных поилок специальной конструкции (исключающей потери летучих компонентов вытяжки, обеспечивающей свободное потребление жидкости, позволяющей вести учет выпиваемой жидкости и устраняющей загрязнение корма и питья). Поилки необходимо систематически мыть. Вытяжки (и соответственно воду в контрольной группе) наливают в поилки ежедневно (остатки жидкости при этом сливают и удаляют). Масляные вытяжки добавляют в корм (в процессе эксперимента, по мере роста животных объем масла может быть дозирован пересчетом на единицу массы тела). Контрольные животные воду и масло идентичной обработки, хранящиеся в стеклянной таре.

3.12. Принудительное введение животным вытяжек должно быть исключено, поскольку не физиологично, связано с необходимостью ежедневного травмирования животных, а в количественном соотношении объем жидкости и масла (и, следовательно, изучаемой суммы веществ вытяжки) в несколько раз меньше, чем при свободном потреблении. Кроме того, при использовании поилок исключается возможность дополнительного увеличения потребления жидкости применением сухих комбинированных кормов (брикетов).

3.13. В условиях хронического токсикологического эксперимента необходимо применение некоторых общепринятых интегральных тестов (наблюдение за общим состоянием, внешним видом и шерстным покровом животных; реакцией на внешние раздражители; поедаемостью корма; потреблением жидкости и др.), изучать функциональное состояние наиболее показательных органов и систем (печени, желудка, центральной нервной и сердечно-сосудистой системы, иммунологической реактивности, системы крови и др.). Эксперимент заканчивается патоморфологическим исследованием внутренних органов.

3.14. Выбор методов токсикологического исследования основывается на сведениях о характере избирательного действия мигрирующих из полиолефинов веществ. Можно рекомендовать использование методов из числа апробированных, особенно функциональные нагрузки и их сочетания с выбранными показателями (см. Приложение 8,10).

3.15. В условиях сокращенного срока (см.п.3.3.) эксперимент становится более насыщенным за счет широкого применения методов выявления начальных сдвигов в ранимых системах и структурах: биохимических, физиологических и патоморфологических показателей из числа наиболее чувствительных (Приложение 8,10), включая использование функциональных нагрузок уже на ранних этапах эксперимента (практически с первого месяца).

3.16. Частота обследования животных 1 раз в 1-1,5 месяцев.

3.17. При решении вопроса о безвредности новых полиолефинов особое значение имеют данные о специфическом действии (канцерогенном, гонадотоксическом, мутагенном и др.). Необходимость проведения этих исследований может вытекать из результатов анализа технологии получения пластика (степень очистки исходного сырья от полициклических ароматических углеводородов; особенности синтеза полимера, химической структуры технологических веществ, добавок, красителей и др.).

3.18. Оценка гонадотоксического действия и мутагенного эффекта может быть проведена не самостоятельно, а непосредственно в процессе хронического общетоксического эксперимента: по оценке функционального состояния сперматогенного эпителия и цитогенетическому анализу клеток костного мозга, а также репродуктивности культуры клеток (см. Приложение 8.10).

3.19. Оценка канцерогенности предусматривает проведение самостоятельного эксперимента. В соответствии с требованиями экспериментальной онкологии наблюдения за появлением и развитием опухолей проводится на протяжении длительности жизни животных (мышей); началу воздействия канцерогеном предшествует фон затравки животных вытяжками (4 месяца). При изучении модифицирующего действия вытяжек на канцерогенез критериями оценки являются: время появления папиллом; количественный рост папиллом и их площадь; сроки малигнизации, длительность жизни животных от начала затравки вытяжками и появления папиллом, а также злокачественного перерождения тканей; сроки выживания животных с малигнизированными папилломами; время гибели 50% животных и другие показатели. Наряду с этим в хроническом общетоксикологическом эксперименте (на крысах) в соответствии с указанными требованиями обязателен учет случаев возникновения опухолей любой локализации (с последующим патоморфологическим изучением).

3.20. Определяя объем исследований, важно тщательно проанализировать целесообразность использования того или иного из рекомендуемых показателей, ограничив набор методов адекватным минимумом, достаточным для решения поставленных задач. Поиск, отбор и оценка конкретных методов должны носить творческий характер. Поэтому, разумеется, не исключе-

на возможность использования других методов и методических приемов современной токсикологии.

3.21. После завершения эксперимента проводится систематизация и статистическая обработка цифрового материала, обобщение и анализ полученных данных с учетом пределов физиологических колебаний показателей лабораторных животных, степени и характера выявленных сдвигов (изменений).

4. Обобщение результатов исследований, обоснование гигиенического заключения и регламентов использования полиолефинов по назначению

1. Обобщение полученных результатов проводится на основании анализа всего комплекса полученных данных в сопоставлении с имеющимися литературными сведениями. По итогам составляется отчет (протокол исследований).

2. Исследования завершаются разработкой гигиенических регламентов, в которых определяется возможность и условия использования изделий из полиолефинов по назначению, даются предложения по совершенствованию технологии производства полиолефинов отечественных марок (технологии синтеза и переработки исходного сырья и промежуточных продуктов, готовых изделий: методов анализа и контроля), издание соответствующих ТНПА (ГОСТ, СТБ, ТУ, технологическое описание и др.).

3. Изделия из полиолефинов, контактирующие с пищевыми продуктами, подлежат государственной гигиенической регистрации и регламентации.

4. Производство новых марок полиолефинов и изделий из них, получивших положительную гигиеническую оценку о возможности использования в пищевой промышленности, разрешается только при обеспечении постоянного производственного санитарного контроля на соответствие качества выпускаемой продукции гигиеническим требованиям.

Список рекомендованной литературы

1. Санитарные правила и нормы № 13-3 РБ 01 «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов контактирующих с пищевыми продуктами»
2. Инструкции 2.3.3.10-15-64-2005 «Санитарно-химические исследования изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, контактирующих с пищевыми продуктами»
3. Методические рекомендации № 124-0010 «Гигиеническая оценка изделий из полистирола и полипропилена предназначенных для упаковки и хранения пищевых продуктов»
4. ГОСТ 22648-77. «Пластмассы. Методы определения гигиенических показателей».
5. Ковшило В.Е., Стенкевич В.В., Генель С.В., Гноевая В.Л., Пинчук Л.М. «Токсикология и гигиена применения полимерных материалов в пищевой промышленности», М., «Медицина», 1980.
6. Гноевая В.Л., Крылова М.И. «К вопросу о гигиенической оценке изделий из полимерных материалов, предназначенных для применения в пищевой промышленности и быту»// «Гигиена и санитария», 1965, № 7, с. 76-79.
7. Крылова М.И. «К вопросу о санитарно-химическом исследовании изделий из новых пластмассовых материалов, предназначенных для использования в пищевой промышленности и быту».// «Гигиена и санитария», 1965, № 6, с. 68-70.
8. Петровский К.С., Браун Д.Д. «Итоги санитарно-химических исследований при гигиенической оценке полимерных материалов группы полиолефинов предназначенных для использования в пищевой промышленности»// «Гигиена и санитария», 1973, № 9, с. 36-41.
9. Петровский К.С., Браун Д.Д. «Итоги изучения полимерных материалов группы полиолефинов в токсикологическом эксперименте»// «Гигиена и санитария», 1978, № 12, с. 51-55.
10. Браун Д.Д. «Гигиеническая оценка полимерных материалов класса полиолефинов для пищевой промышленности». В кн.: «Методические подходы при изучении фактического питания и гигиенической оценки пестицидов полимеров и других материалов», М., 1982, Медицина. С. 37-44.
11. Мешлакова Л.А., Браун Д.Д. «Использование газовой хроматографии при гигиенической оценке полиолефинов для пищевой промышленности»// «Гигиена и санитария», 1982, № 4, с. 68-71.
12. Станкевич К.Л. «Справочник по гигиене применения полимеров», Киев, «Здоровья», 1974.

13. «Санитарно-химический анализ пластмасс». Гуричева В.Г., Петрова Л.И., Сухарева Л.В., Максимова Н.С., Бойкова, Круглова Н.В.Л., Химия. 1977.
14. «Токсикология санитарная химия полиолефинов». Калинин Б.Ю., Сухарева Л.В., обзорная информация, Серия «Полимеризационные пластмассы». М., НИИТЭХИМ, 1981, 23 с.
15. Щицкова А.П. «Актуальные научные и практические задачи, стоящие перед гигиенической общественностью» «Гигиена и санитария», 1979, № 10, с. 3-7.
16. Щицкова А.П. «Гигиенические аспекты охраны окружающей среды в связи с интенсивным развитием народного хозяйства », М., 1980, 2168; «Методы исследования в гигиене», М., 1983, 94 с.; «Физико-химические методы в гигиенических исследованиях», М., 1983, 70с.; «Методы определения вредных веществ в воде водоемов» М., 1981, 376 с.; «Актуальные вопросы токсикологии в гигиенических исследованиях», М., 1978, 113 с; «Установление ориентировочных пороговых уровней веществ – неэлектролитов при разных путях поступления в организм» (Методические рекомендации) М., 1982, 23 с.; «Морфологические методы в гигиене и токсикологии», М., 1983, 148 с.; «Методики санитарно-токсикологического эксперимента», М., 1968, 101 с. МЗ СССР.
17. Щицкова А.П., Елизарова О.Н. и др. «Методы гигиенической и токсикологической оценки биологического действия пестицидов», М., «Медицина», 1977, 199 с.
18. Щицкова А.П. и др. «О совместной работе Московского НИИ гигиены им. Ф.Ф. Эрисмена с практическими органами здравоохранения»// «Гигиена и санитария», 1983, № 4, с. 27-30.
19. Елизарова О.Н. «Определение пороговых доз промышленных ядов при параллельном введении», М., «Медицина», 1971, 278 с.
20. Шефтель В.О. «Полимерные материалы. Токсикологические свойства»: Справочник Л., «Химия», 1982, с. 12, 17-20, 21-23, 26-30, 41.
21. Иванова Т.В., Тарасова Н.А., Гуль В.Е. «Миграция низкомолекулярных фракций ПЭВД при его переработке в изделии»// «Пластмассы», 1982, № 6, с. 32-34.
22. Тарасова Н.А., Феофанов В.Д., Гуль В.Е. «Содержание бензина и ПЭСД»// «Гигиена и санитария», 1971, № 11, с. 114-118.
23. Тарасова Н.А., Федотова О.В., Огарков В.А., Гуль В.Е. «Определение остаточного содержания растворителей в клеевых комбинированных материалах», «Пластические массы», 1981, № 1, с. 36-37.
24. Воткин Е.Л. «Статистика в гигиенических исследованиях» М., «Медицина», 1965, 272 с.

25. Бирюкова О.Н. «К вопросу о вычислении среднего квадратического отклонения по размаху (амплитуде)»// «Гигиена и санитария», 1962, № 7, с. 43-45.
26. «Методические указания по определению перехода органических растворителей не полимерных материалов в контактирующие с ними воздух, модельные растворы, сухие и жидкие пищевые продукты», М., 1972, МЗ СССР, № 942-72.
27. Браун Д.Д. «Итоги и перспективы токсикологических исследований при гигиенической оценке новых полимеров класса полиолефинов для пищевой промышленности и отраслей агропромышленного комплекса», «Гигиена и санитария», 1987, № 2, с. 44-47; «Гигиеническая регламентация использования полимерных материалов класса полиолефинов в пищевой промышленности и других отраслей агропромышленного комплекса»// «Гигиена и санитария», 1987, № 3, с. 46-49.
28. «Методические рекомендации по определению формальдегида в водных вытяжках и модельных средах», № 1849-78 (Киев, 1978).
29. «Инструкция по токсикологической оценке полимерных материалов, применяемых в пищевой промышленности. Исходные и вспомогательные продукты синтеза. Мигрирующие вещества», № 2395-81 (М., 1984).

Приложение 1
к Инструкции 4.1.10-15-90-2005
«Осуществление государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами»

Показатели материалы (полимера, сополимера) по сопроводительной документации для гигиенических исследований

Материал	Показатели		
	Индекс текучести расплава, г/10 мин не более	Содержание атоктической фракции, % не более	Массовая доля золы, %, не более
1	2	3	4
Полиэтилен высокого давления (ГОСТ 16337-70) 16337-77	 5,6 9,6	 - -	 - -
Полиэтилен низкого давления 16338-85 (ГОСТ 16338-70 16338-77)	 0,9 7,5	 - -	 0,03
Полиэтилен среднего давления (ТУ 38-10-248-75) 38-10-258-81	 1,0	 -	 0,05
Полиэтилен высокой плотности газофазный (ТУ 6-05-1870-84)	По группам марок «Э (70-75)» - 3,0 «ЭЛ (76, 77, 82)» 5,0 (20,0) «Л (77-79)» 15,0 (40,0)	- -	0,07 0,07 0,07
Пропилен ГОСТ 26998-88 ТУ 8-05-1105-73; 8-05-1105-78; 8-05-1105-83	 2,0 0,7 2,8	 2,0	 0,07
Полипропилен ГОСТ 26996-88 (ТУ 6-05-1756-86)	 3,0	 1,5	 0,04
Сополимер этилена с бутиленом (ТУ 6-05-837-83)	 1,5	 -	 0,04

Блоксополимер пропилена с этиленом (ТУ 6-05-1756-83)	4,0	1,0	0,04
Пенополиэтилен (ТУ 6-05-1655-85) и пленка «Пеноплен» (ТУ 6-05-51-15-84) на основе полиэтилена высокого давления по ГОСТ 16337-77	2,0	-	-
Полибутен (ТУ 6-05-108-85)	2,0	-	0,03
Томплен Поли-4-метилпентен (ТУ 6-05-041-589-79; 6-05-041-409-73; 6-05-041-589-85)	5,0 10 (15) 10 (30)	- -	0,03 0,03

Приложение 2
к Инструкции 4.1.10-15-90-2005
«Осуществление государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами»

Характеристика интенсивности запаха и привкуса

Интенсивность запаха, привкуса		Проявление запаха и привкуса
в баллах	описательно	
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

Приложение 3
к Инструкции 4.1.10-15-90-2005
«Осуществление государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами»

Карта органолептического анализа образцов изделий и вытяжек

Фамилия, имя, отчество _____
Дата проведения анализа _____
№№ образцов, не имеющих запаха _____
№№ вытяжек, не отличающихся от контрольной модельной среды _____
по запаху _____ по привкусу _____

1. Характер запаха: ароматический, растворителей, горелый, посторонний, неопределенный и т.д.

образца (ов)_____вытяжки (ек) _____

2. Характер привкуса вытяжки (ек): горьковатый, щиплющий, нефтепродуктов, посторонний, неопределенный и т.д.
3. Интенсивность запаха и привкуса в баллах:

Образцы изделий	Вытяжки	
Запах	Запах в баллах	Привкус в баллах
№№	№№	№№
1		
2		
3		
4		
5		

Подпись_____

Приложение 4
к Инструкции 4.1.10-15-90-2005
«Осуществление государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами»

Газохроматографический метод определения изопропилового спирта в модельных средах и пищевых продуктах

1.Общие сведения

Изопропиловый спирт
C_3H_8O – бесцветная жидкость, плотность 0,789 г/см^3, $T_{кип}$ = 82,2^{0}C.
Молекулярная масса 60,094.
Хорошо растворяется в воде, этаноле, диэтиловом эфире, бензоле.
Допустимое количество миграции изопропилового спирта в модельные среды и пищевые продукты – 0,1 мг/дм^3.

Предел обнаружения составляет 0,002мкг в 1см^3 пробы, вводимой в хроматограф или 0,01мг/дм^3 в модельной среде.
Относительная ошибка определения не превышает 10%.

2.Принцип метода

Метод основан на хроматографическом анализе парогазовой фазы после термостатирования 10см^3 модельного раствора или 10 граммов пищевого продукта. 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
Набор гирь Г2-210 ГОСТ 7328-2001
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0–100^{0}C, цена деления 1^{0}C

Микрошприцы МШ-10
Шприцы медицинские
Колбы мерные, ГОСТ 25336-82, вместимостью25см^3
Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 0.1, 1.0 и 10см^3

Вспомогательные устройства

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

Склянки вместимостью 40 см^3 (можно использовать аптечные пузырьки вместимостью 40 см^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

Изопропиловый спирт, ТУ 6-09-402-85
Твердый носитель – хромосорбW (или хроматон N AW) или другие подходящие носители с частицами размером 0,2–0,315 мм.
Неподвижная фаза – апиезон L 15%

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+/-5) ^{0}C;

атмосферное давления 84,0-106,7кПа(630-800мм 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^{0}C, испарителя – 150^{0}C.

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

Скорость потока водорода 30 см^3/мин,

Скорость потока воздуха 300 см^3/мин.

Время удерживания изопропанола определяется по стандартному раствору. 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.).

Готовятся стандартные растворы изопропанола в воде концентрацией от 0,01 до 0,5 мг/см^3.

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 водного раствора изопропилового спирта расчетной концентрации и плотно завинчивают ее крышкой, снабженной резиновой и тефлоновой прокладками. Вместо тефлоновой прокладки можно использовать алюминиевую фольгу. Минимальная концентрация должна соответствовать пределу обнаружения изопропанола (0,01 мг/дм^3). Перед дозированием каждого нового раствора микрошприц многократно промывают этим раствором. Затем склянку помещают в ультратермостат и термостатируют в течение 30мин при 95+/-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 1 см^3 воздуха и вводят в склянку. Затем, не вынимая иглы из склянки, прокачивая воздух, отбирают 1 см^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 изопропилового спирта 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 строит-

ся 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 10 $см^3$ модельной среды, бывшей в непосредственном или опосредованном контакте с образцами, переносят в склянку вместимостью 40 $см^3$ 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.

Концентрацию изопропанола находят по предварительно построенному градуировочному графику.

9. Вычисление результатов измерений

Количественный расчет содержания изопропанола в модельных средах и пищевых продуктах проводят методом абсолютной калибровки по предварительно построеному 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 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:

$$S_{макс} - S_{мин}$$

$$\frac{S}{Scp} \times 100 </= 15\%, \text{ где}$$

S – площадь пика, кв.мм;
Scp – среднее арифметическое значение площади 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 изопропанола 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:

$$| X_1 - X - C | < K_д, \text{ где}$$

C – добавка к пробе в виде раствора с известной концентрацией, мкг/см ^{3};
X – 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.

Приложение 5
к Инструкции 4.1.10-15-90-2005
«Осуществление государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами»

Газохроматографический метод определения бензина в модельных средах

1.Общие сведения

Бензин – смесь предельных, циклических и ароматических углеводородов, бесцветная жидкость, кипящая в интервале температур от 40 до 110^{0}С, плотность 0,69–0,73 г/см^3.
ДКМ 0,1мг/дм^3.
Предел обнаружения составляет 0,01мг/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 10 граммов пищевого продукта. Термостатирование проводится в стеклянной, герметично закрытой емкости, до установления равновесия между жидкой и газовой фазами и хроматографировании ее с использованием пламенно-ионизационного детектора.

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
Набор гирь Г2-210 ГОСТ 7328-2001
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0–100^{0}С, цена деления 1^{0}С
Микрошприцы МШ-10
Шприцы медицинские типа «Рекорд»1-10мл.,
Колбы мерные, ГОСТ 25336-82, вместимостью25см^3
Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 0.1, 1.0 и 10см^3

Вспомогательные устройства

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

Склянки вместимостью 40 $см^3$ (можно использовать аптечные пузырьки вместимостью 40 $см^3$), 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

Бензин марки «Экстра»

Твердый носитель – хромосорбW (или хроматон N AW) или другие подходящие носители с частицами размером 0,2 — 0,315 мм.

Неподвижная фаза – а) 15% апиезона L или полиэтиленгликоля 1500;
б) 20% сквалана + 3% полиэтиленгликоля 300 или
30% полиэтиленгликоля 300+2% апиезона L

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+/-5) ^{0}C;

атмосферное давления 84,0-106,7кПа(630-800мм 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^{0}C, испарителя – 150^{0}C, детектора – 150^{0}C

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

Скорость потока водорода 30 см^3/мин

Скорость потока воздуха 300 см^3/мин

Объем удерживания компонентов бензина – от 147 до 564с

Бензин характеризуется девятью пиками различной интенсивности. Время удерживания колеблется при небольших изменениях параметров газа хроматографического анализа. В связи с этим идентификация анализируемого вещества должна проводиться только путем сравнения времени его удерживания со временем удерживания стандартного раствора определяемого растворителя, используемого при калибровке.

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 микроана-

лизу: 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.).

Готовятся стандартные растворы бензина в модельной среде расчетной концентрации.

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 $см^3$ модельной среды анализируемого вещества расчетной концентрации и плотно завинчивают ее крышкой, снабженной резиновой и тефлоновой прокладками. Вместо тефлоновой прокладки можно использовать алюминиевую фольгу. Минимальная концентрация должна соответствовать пределу обнаружения бензина (0,01 $мг/дм^3$). Перед дозированием каждого нового раствора микрошприц многократно промывают этим раствором. Затем склянку помещают в ультратермостат и термостатируют в течение 30мин при 95+/-2^0С. Заранее подогретым шприцем типа «Рекорд» (для этого в промежутках между анализами шприц в разобранном виде кладут на ультратермостат или испаритель хроматографа) набирают 1$см^3$ воздуха и вводят в склянку. Затем, не вынимая иглы из склянки, прокачивая воздух, отбирают 1 $см^3$ 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 бензина и строят градуировочные графики зависимости H = f (C) или S=f (C), где C — 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 значе-

ние. 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 10 $см^3$ модельной среды, бывшей в непосредственном или опосредованном контакте с образцами, переносят в склянку вместимостью 40 $см^3$ 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. Концентрацию бензина находят по предварительно построенному градуировочному графику.

9.Вычисление результатов измерений

Количественный расчет содержания бензина в модельных средах и пищевых продуктах проводят методом абсолютной калибровки по предварительно построеному 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 выходных сигналов хроматографа при вводах трех параллельных проб градуировочного раствора. Контроль осуществляется при проведении градуировки, при периодическом контроле градуировочных коэффициентов, а также при проведении измерений.

Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

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

S – площадь пика, кв.мм;
Scp – среднее арифметическое значение площади 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 бензина 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:

$$| X_1 - X - C | < K_д, \text{ где}$$

C – добавка к пробе в виде раствора с известной концентрацией, мкг/см ^{3};
X – 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.

Приложение 6
к Инструкции 4.1.10-15-90-2005
«Осуществление государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами»

Газохроматографический метод определения бутилового спирта и гептана в модельных средах и пищевых продуктах

1.Общие сведения

Бутиловый спирт
C_3H_8O
Бутанол – бесцветная жидкость, плотность 0,789 г/см^3, $T_{кип}$=114-118^{0}С.
Молекулярная масса 60,094.
Хорошо растворяется в воде, этаноле, диэтиловом эфире, бензоле.
Допустимое количество миграции изопропилового спирта в модельные среды и пищевые продукты – 0,5 мг/дм^3.

Гептан
C_7H_{16}
Гептан-бесцветная жидкость, плотность 0,68793 г/см^3,$T_{кип}$ = 98,4^{0}С.
Молекулярная масса 100,198.
Хорошо растворяется в воде, этаноле, очень хорошо растворяется в ацетоне, бензоле, диэтиловом эфире. Гептан - сильнейший наркотик, относится к 4 классу опасности.
Допустимое количество миграции гептана в модельные среды и пищевые продукты – 0,1 мг/дм^3.
Предел обнаружения составляет 0,003мкг в 1см ^{3} пробы, вводимой в хроматограф или 0,01мг/дм^3 в модельной среде. Относительная ошибка определения не превышает 9%.

2. Принцип метода

Метод основан на хроматографическом анализе парогазовой фазы после термостатирования 10см^3 модельного раствора или 10 граммов пищевого продукта. 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
Набор гирь Г2-210 ГОСТ 7328-2001
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0–100^{0}С, цена деления 1^{0}С
Микрошприцы МШ-10
Шприцы медицинские
Колбы мерные, ГОСТ 25336-82, вместимостью25см^3
Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 0.1, 1.0 и 10см^3

Вспомогательные устройства

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

Склянки вместимостью 40 см^3 (можно использовать аптечные пузырьки вместимостью 40 см^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

Бутиловый спирт, ТУ 6-09-1708-77
Гептан, ГОСТ 25828-83
Твердый носитель – хромосорбW (или хроматон N AW) или другие подходящие носители с частицами размером 0,2–0,315 мм
Неподвижная фаза – апиезон L 15%

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 $(20\pm5)\ ^0C$;

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

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

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

Условия хроматографирования

Температура колонки – 100^0C, испарителя – 150^0C.

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

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

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

Время удерживания бутанола и гептана определяется по стандартным растворам. Допускается корректировка условий хроматографирования при использовании различных видов хроматографов и колонок с условием пол-

ного 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.).

Готовятся стандартные растворы бутанола и гептана в воде расчетной концентрацией от 0,01 до 0,5 мг/см^3.

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 0,5г сульфата натрия и 10 см^3 водного раствора бутилового спирта (гептана) расчетной концентрации и плотно завинчивают ее крышкой, снабженной резиновой и тефлоновой прокладками. Вместо тефлоновой прокладки можно использовать алюминиевую фольгу. Минимальная концентрация должна соответствовать пределу обнаружения бутанола и гептана. Перед дозированием каждого нового раствора микрошприц многократно промывают этим раствором. Затем склянку помещают в ультратермостат и термостатируют в течение 30мин при 95+/-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 1 см^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 бутилового спирта (гептана) и строят градуировочные графики зависимости Н = f (С) или S=f (С),

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 40 см^3 ,добавляют 0,5г сульфата натрия 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.

Концентрацию бутанола (гептана) находят по предварительно построенному градуировочному графику.

9. Вычисление результатов измерений

Количественный расчет содержания бутанола (гептана) 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 выходных сигналов хроматографа при вводах трех параллельных проб градуировочного раствора. Контроль осуществляется при проведении градуировки, при периодическом контроле градуировочных коэффициентов, а также при проведении измерений. Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

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

S – площадь пика, кв.мм;

Sср – 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 бутилового спирта (гептана) 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:

$$| X_1 - X - C | < K_д, \text{ где}$$

C – добавка к пробе в виде раствора с известной концентрацией, мкг/см^3;

X – 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.

Приложение 7
к Инструкции 4.1.10-15-90-2005
«Осуществление государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами»

Газохроматографический метод определения ацетона, этилацетата, бутилацетата, метилацетата, дихлорэтана, метиленхлорида, четыреххлористого углерода, гексана, гептана, бензина, этилового, метилового, бутилового, изобутилового, пропилового и изопропилового спиртов в вытяжках и пищевых продуктах.

1.Общие сведения

Ацетон
C_3H_6O Молекулярная масса — 58,087
Ацетон - бесцветная жидкость, хорошо растворимая в воде, этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе.
Плотность 0,7880 г/см^3.$T_{кип}$ =56,24^0 С.
Допустимые количества миграции в вытяжке составляет - 0,1 мг/дм^3.

Этилацетат
$CH_3COOCH_2CH_5$ Молекулярная масса — 88,104
Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты) - бесцветная жидкость с характерным запахом, хорошо растворимая в воде, этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе.
Плотность -0,901 г/см^3 при 20^{0}С.$T_{кип}$ =77,15^0 С.
Допустимые количества миграции в вытяжке составляет - 0,1 мг/дм^3.

Бутилацетат
$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ Молекулярная масса – 116,16
Бутилацетат (бутиловый эфир уксусной кислоты, уксуснобутиловый эфир) – жидкость с эфирным запахом. Температура плавления –76,8^{0}С. Температура кипения – 124-126^{0}С. Плотность – 0,882 г/см^3. Растворимость в воде 1%, коэффициент растворимости паров в воде – 102,2. Образует тройной азеотроп с водой, бутиловым или изобутиловым спиртом. Взрывоопасная концентрация в смеси с воздухом – 1,7-15%. Относится к 4 классу опасности.
$ПДК_в$ - 0,1 мг/дм^3.

Метилацетат
CH_3COOCH_3 Молекулярная масса – 74,08

Метилацетат (метиловый эфир уксусной кислоты, уксусно-метиловый эфир) – жидкость. Температура плавления – 98,1^{0}С. $Т_{кип}$ = 57,1^{0}С. Плотность – 0,9244 г/см^3. Растворимость в воде – 32% (20^0). Коэффициент растворимости паров в воде 351,1 (20^0). Взрывоопасные концентрации в смеси с воздухом 3,15-15,6%. Относится к 4 классу опасности.
$ПДК_в$ - 0,1 мг/дм^3.

Дихлорэтан
CH_3CHCl_2 ($C_2H_4Cl_2$) Молекулярная масса – 98,996.
Дихлорэтан - бесцветная жидкость, растворимая в воде, ацетоне, бензоле. Хорошо растворим в этаноле и диэтиловом эфире.
Плотность -1,18350 г/см^3. $Т_{кип}$ = 57,31^0 С.
$ПДК_в$ – 2,0 мг/дм^3.

Метиленхлорид
CH_2Cl_2 Молекулярная масса – 84,94
Метиленхлорид (дихлорметан) - бесцветная жидкость, растворимая в воде. Хорошо растворим в этаноле и диэтиловом эфире.
Плотность -1,3255 г/см^3 при 20^{0}С. $Т_{кип}$ = 39,95^{0}С.

Четыреххлористый углерод
CCl_4 Молекулярная масса – 153,838
Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан) — бесцветная жидкость, малорастворимая в воде. Растворим в ацетоне. Хорошо растворим в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе.
Плотность – 1,5954 г/см^3 при 20^{0}С. $Т_{кип.}$= 76,75^{0}С.

Гексан
$CH_3(CH_2)4CH_3$ Молекулярная масса – 86,172
Гексан – бесцветная жидкость, малорастворим в воде. Растворим в диэтиловом эфире и хлороформе. Хорошо растворим в этаноле.
Плотность – 0,65937 г/см^3. $Т_{кип}$ = 68,742^{0}С.
Допустимые количества миграции в вытяжке составляет - 0,1 мг/дм^3

Гептан
$CH_3(CH_2)_5CH_3$ Молекулярная масса -100,198
Гептан – хорошо растворим в диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле.
Плотность -0,6836 г/см^3 при 20^{0}С. $Т_{кип}$ = 98,427^{0}С.
Допустимые количества миграции в вытяжке составляет - 0,1 мг/дм^3

Этиловый спирт (этанол)
CH_3CH_2OH Молекулярная масса – 46,07

Этиловый спирт – бесцветная жидкость, со жгучим вкусом, характерным запахом, хорошо растворим в воде, диэтиловом эфире, хлороформе, уксусной кислоте, метаноле, бензоле, глицерине и др. органических растворителях.

Плотность – 0,7893 г/см^3 при 20^{0}С. $T_{кип}$ = 78,325^{0}С.

Метиловый спирт (метанол)

CH_3OH Молекулярная масса – 32,04

Метиловый спирт – бесцветная прозрачная жидкость со слабым запахом. Температура кипения – 64,5^{0}С. Температура плавления – 97,88^{0}С. Плотность – 0,79609 г/см^3. Смешивается с водой и этиловым спиртом, эфиром, ацетоном, бензолом в любых соотношениях.

Допустимые количества миграции в вытяжке составляет – 0,2 мг/дм^3

Бутиловый спирт (1-бутанол)

$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$ Молекулярная масса – 74,12

Бутиловый спирт – бесцветная жидкость, хорошо растворимая в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне. Растворим в воде, бензоле.

Плотность -0,8098 г/см^3 при 20^{0}С. $T_{кип}$ =117,25^{0}С.

Допустимые количества миграции в вытяжке составляет – 0,5 мг/дм^3

Изобутиловый спирт (2-метил-1-пропанол)

$(CH_3)_2CHCH_2OH$ Молекулярная масса –74,12

Бутиловый спирт – бесцветная жидкость, хорошо растворимая в этаноле, диэтиловом эфире.

Плотность -0,8027 г/см^3 при 20^{0}С. $T_{кип}$ =108,4^{0}С.

Допустимые количества миграции в вытяжке составляет – 0,5 мг/дм^3

Изопропиловый спирт (2-пропанол)

$C(H3O)_2CHOH$ Молекулярная масса – 60,09

Изопропиловый спирт – бесцветная жидкость, плотность 0,785 г/см^3, $T_{кип}$ = 82,4^{0}С.

Хорошо растворяется в воде, этаноле, диэтиловом эфире, бензоле. Растворим в ацетоне.

Допустимое количество миграции изопропилового спирта в модельные среды и пищевые продукты – 0, 1 мг/дм^3.

Пропиловый спирт (1- пропанол)

$CH3CH_2CH_2OH$ Молекулярная масса 60,09

Изопропиловый спирт – бесцветная жидкость, плотность 0,804 г/см^3, $T_{кип}$ = 97,2^{0}С.

Хорошо растворяется в воде, этаноле, диэтиловом эфире, бензоле. Растворим в ацетоне.

Допустимые количества миграции в вытяжке составляет - 0,1 мг/дм^3.

Бензин

Бензин — смесь предельных, циклических и ароматических углеводородов, бесцветная жидкость, кипящая в интервале температур от 40 до 110^{0}С, плотность 0,69–0,73г/см^3

Относительная ошибка определения не превышает 10%.

2.Принцип метода

Метод основан на хроматографическом анализе парогазовой фазы после термостатирования 10см^3 модельного раствора или 10 граммов пищевого продукта. 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

Набор гирь Г2-210 ГОСТ 7328-2001

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0–100^{0}С, цена деления 1^{0}С

Микрошприцы МШ-10

Шприцы медицинские

Колбы мерные, ГОСТ 25336-82, вместимостью 25см^3

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

Вспомогательные устройства

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

Склянки вместимостью 40 см^3 (можно использовать аптечные пузырьки вместимостью 40 см^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

Ацетон ч.д.а	по ГОСТ 2603-79
Этилацетат для хроматографии ч.д.а.	по ГОСТ 22300-76
1,2 Дихлорэтан ч.д.а.	по ГОСТ 5840-51
Метиленхлорид для хроматографии х.ч.	по ТУ 6-09-2662-77
Четыреххлористый углерод для хроматографии	по ГОСТ 20288-74
Гексан ч.д.а.	по ТУ6-09-3375-78
Гептан ч.д.а.	по ГОСТ 25828-83
ч.д.а. для хроматографии	по ГОСТ 18300-72
Этанол	по ГОСТ 18300-87
Бутанол ч.д.а.	по ГОСТ 6006-78
Спирт изопропиловый ч.д.а.	по ГОСТ 9806-90
Метанол х.ч.	по ГОСТ 6995-77
Изобутиловый спирт х.ч.	по ГОСТ 6017-77
Пропиловый спирт х.ч.	по ТУ 6-09-1999-77
Бензин марки «Экстра»	
Бутилацетат	
Метилацетат	

Твердый носитель — хромосорбW (или хроматон N AW) или другие подходящие носители с частицами размером 0,2–0,315 мм.

Неподвижная фаза – апиезон L 15%.

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±5) ^{0}C;

атмосферное давления 84,0-106,7кПа(630-800мм 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 ^{0}C, испарителя – 150 ^{0}C, детектора – 150^0 C.

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

Скорость потока водорода 30 см^3/мин,

Скорость потока воздуха 300 см^3/мин.

Время удерживания анализируемых растворителей при использовании в качестве неподвижной фазы апиезона L:

Ацетона	-145 сек.
Этилацетата	-200 сек.
Метиленхлорида	-170 сек.
Четыреххлористого углерода	-392 сек.
Дихлорэтана	-290 сек.
Гексана	-245 сек.
Гептана	-433 сек.

Бутилового спирта	-794 сек.
Изопропилового спирта	-160 сек.
Этилового спирта	-157 сек.
Бензина	от 147 до 582 сек.

Бензин характеризуется девятью пиками различной интенсивности. Время удерживания колеблется при небольших изменениях параметров газа хроматографического анализа. В связи с этим идентификация анализируемого вещества должна проводиться только путем сравнения времени его удерживания со временем удерживания стандартного раствора определяемого растворителя, используемого при калибровке.

Идентификация анализируемых веществ определяется путем сравнения времени удерживания по отношению к стандартному раствору.

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.).

Готовятся стандартные растворы ацетона (этилацетата, метиленхлорида и т.д.) в модельной среде расчетной концентрации.

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 $см^3$ водного раствора анализируемого вещества расчетной концентрации и плотно завинчивают ее крышкой, снабженной резиновой и тефлоновой прокладками. Вместо тефлоновой прокладки можно использовать алюминиевую фольгу. Минимальная концентрация должна соответствовать пределу обнаружения анализируемого вещества. Перед дозировани-

ем каждого нового раствора микрошприц многократно промывают этим раствором. Затем склянку помещают в ультратермостат и термостатируют в течение 30 мин при 95+/-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 1см^3 воздуха и вводят в склянку. Затем, не вынимая иглы из склянки, прокачивая воздух, отбирают 1 см^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 анализируемых веществ 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 10 см^3 модельной среды, бывшей в непосредственном или опосредованном контакте с образцами, переносят в склянку вместимостью 40 см^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 кон-

трольной пробы, не бывшей в контакте с образцом, используя для этого чистый шприц.

Концентрацию анализируемых веществ находят по предварительно построенному градуировочному графику.

9. Вычисление результатов измерений

Количественный расчет содержания анализируемых веществ 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 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:

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

S – площадь пика, кв.мм;

Scp – среднее арифметическое значение площади 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 анализируемого вещества 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:

$$| X_1\text{-}X\text{-}C | < K_Д, \text{ где}$$

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.

Приложение 8
к Инструкции 4.1.10-15-90-2005
«Осуществление государственного
санитарного надзора за производством
и применением полимерных материалов
класса полиолефинов, предназначенных
для контакта с пищевыми продуктами»

Определение продукта термоокислительной деструкции – формальдегида в вытяжках

1. Общие сведения

Формальдегид CH20 Молекулярная масса 30,03
Формальдегид – бесцветный газ, с резким раздражающим запахом.
$T_{кип} = 21^0C$, хорошо растворим в воде, этиловом спирте, эфире и других растворителях,
Допустимые количества миграции (ДКМ) – 0,1мг/дм^3

Метод основан на извлечении формальдегида из исследуемого раствора при его нагревании в герметично закрытом сосуде, отборе пробы паровоздушной смеси над раствором и хроматографировании его на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Предел обнаружения составляет 0,1мг/дм^3. Ошибка метода $\pm$13%.

2.Принцип метода

Метод основан на хроматографическом анализе парогазовой фазы после термостатирования 10см^3 модельного раствора или 10 граммов пищевого продукта. 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
Набор гирь Г2-210 ГОСТ 7328-2001
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0- 100^{0}C, цена деления 1^{0}C

Микрошприцы МШ-10
Шприцы медицинские
Колбы мерные, ГОСТ 25336-82, вместимостью25см^3
Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 0.1, 1.0 и 10см^3

Вспомогательные устройства

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

Склянки вместимостью 40 см^3 (можно использовать аптечные пузырьки вместимостью 40 см^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

1. Твердый носитель — полисорб–1, фракция 0,25-0,50м. ТУ 6209-3602-74;
2. ГСО формальдегида 1,0 мг/см^3

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+/-5) ^{0}C;

атмосферное давления 84,0-106,7кПа(630-800мм 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

Длина колонки 2 м., диаметр колонки 3мм,

Температура колонки – 110^{0}C, испарителя 200^{0}C

Скорость потока газа-носителя – азота – 55мл/мин

Скорость потока водорода – 50мл/мин

Скорость потока воздуха – 250мл/мин

Скорость бумажной ленты – 180мм/ч

Продолжительность анализа – 10мин.

Время удерживания формальдегида – 7мин.

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

Содержание формальдегида в модельных средах определяют по калибровочному графику.

Идентификация формальдегида определяется путем сравнения времени удерживания по отношению к стандартному раствору. Допускается корректировка условий хроматографирования при использовании различных видов хроматографов и колонок с условием полного разделения компонен-

тов 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.).

Готовят стандартные растворы формальдегида в воде расчетной концентрации.

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 $см^3$ водного раствора формальдегида расчетной концентрации и плотно завинчивают ее крышкой, снабженной резиновой и тефлоновой прокладками. Вместо тефлоновой прокладки можно использовать алюминиевую фольгу. Минимальная концентрация должна соответствовать пределу обнаружения формальдегида. Перед дозированием каждого нового раствора микрошприц многократно промывают этим раствором. Затем склянку помещают в ультратермостат и термостатируют в течение 30 мин при 95+/-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 1 $см^3$ воздуха и вводят в склянку. Затем, не вынимая иглы из склянки, прокачивая воздух, отбирают 1 $см^3$ 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 формальдегида 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 10 $см^3$ модельной среды, бывшей в непосредственном или опосредованном контакте с образцами, переносят в склянку вместимостью 40 $см^3$ 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.

Концентрацию формальдегида находят по предварительно построенному градуировочному графику.

9. Вычисление результатов измерений

Количественный расчет содержания формальдегида в модельных средах и пищевых продуктах проводят методом абсолютной калибровки по предварительно построеному 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 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:

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

S – площадь пика, кв.мм;

Scp – среднее арифметическое значение площади 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 формальдегида 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:

$$| X_1 - X - C | < K_д, \text{ где}$$

C – добавка к пробе в виде раствора с известной концентрацией, мкг/см^3;

X – 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.

Приложение 9
к Инструкции 4.1.10-15-90-2005
«Осуществление государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами»

Определение летучих веществ, обуславливающих запах полимерных изделий (остаточное содержание растворителей в полимерном изделии)

1.Общие сведения и принцип метода

Принцип, положенный в основе приведенных методик, может быть использован для идентификации веществ, обуславливающих запах полимерных изделий. Метод основан на концентрировании летучих веществ в паровоздушной фазе над образцом полимерного изделия, помещенного в герметично закрытую емкость при отборе пробы паровоздушной смеси и хроматографировании ее на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Для ускорения установления равновесия между содержанием летучих веществ в паровоздушной фазе и в образце, а так же увеличений чувствительности метода сосуд с образцом полимерного изделия прогревается при определенных условиях.

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

Предел обнаружения органических растворителей составляет 0,001мкг/кг полимерного изделия. Ошибка метода 3-5%.

2.Средства измерения, вспомогательные устройства и реактивы

Средства измерений

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором
Весы лабораторные ВЛР-200 аналитические ГОСТ 24104-2001
Набор гирь Г2-210 ГОСТ 7328-2001
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0 –100^{0}С, цена деления 1^{0}С
Микрошприцы МШ-10
Шприцы медицинские
Колбы мерные, ГОСТ 25336-82, вместимостью25см^3
Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 0.1, 1.0 и 10см^3

Вспомогательные устройства

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

Склянки вместимостью 500 $см^3$ 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

Стандартные образцы растворителей, летучих веществ, обуславливающих запах полимерных изделий.

Твердый носитель — хромосорбW или хроматон N-AW

Неподвижная фаза – апиезон L 15%.

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.

3. Требования безопасности

Проведение измерений должны 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, прошедшие специализацию по работе на газовом хроматографе, 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±5) ^{0}C;

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

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

6. 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^{0}C, 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) – 30 см^3/мин,

Скорость потока водорода 30 см^3/мин,

Скорость потока воздуха 300 см^3/мин.

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

Содержание летучих веществ в модельных средах и пищевых продуктах определяют по калибровочному графику.

Идентификация анализируемых веществ определяется путем сравнения времени удерживания по отношению к стандартному раствору. 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.).

Готовят стандартные растворы определяемых веществ в воде расчетной концентрации.

Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на стандартных растворах

Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в склянку вместимостью 500 $см^3$ вносят 1 $см^3$ раствора летучего вещества расчетной концентрации и плотно завинчивают ее крышкой, снабженной резиновой и тефлоновой прокладками. Вместо тефлоновой прокладки можно использовать алюминиевую фольгу. Минимальная концентрация должна соответствовать пределу обнаружения летучего вещества. Перед дозированием каждого нового раствора микрошприц многократно промывают этим раствором. Затем склянку помещают в ультратермостат и термостатируют в течение 30 мин при 95+/-2^0С. Заранее подогретым шприцем типа «Рекорд» (для этого в промежутках между анализами шприц в разобранном виде кладут на ультратермостат или испаритель хроматографа) набирают 1$см^3$ воздуха и вводят в склянку. Затем, не вынимая иглы из склянки, прокачивая воздух, отбирают 1$см^3$ 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 определяемого вещества 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.

Идентификация веществ, зафиксированных на хроматограмме, должна проводиться только путем сравнения времени их удерживания со временем удерживания легко летучих веществ, способных выделяться из анализируемого полимерного изделия, исходя из его рецептурного состава и технологии изготовления. Ввод пробы производится через самоуплотняющуюся мембрану испарителя хроматографа. Всю серию анализов проводят с одним и тем же шприцем. Перед анализом шприц продувают инертным газом или прогревают в термошкафу для очистки. Силиконовую резину проверяют на отсутствие лаков, мешающих определению анализируемого вещества. Для получения воспроизводимых результатов необходимо точно соблюдать условия анализа.

Проведение определения

Взвешивают 1 г полимерного изделия (с точностью до 0,002г). Образец разрезают на небольшие кусочки и помещают в сосуд емкостью 500мл. Сосуд плотно закрывают навинчивающейся пластмассовой крышкой с отверстием, снабженной прокладкой из силиконовой резины, помещают в термошкаф и выдерживают при температуре 120^0С в течение 60мин. Через 60мин сосуд вынимают из термошкафа, оборачивают теплоизоляционным материалом, прокалывают иглой шприца прокладку, промывают шприц анализируемой смесью (5-7 раз) набирают в шприц паровоздушную смесь, выпуская ее каждый раз обратно в емкость, отбирают пробу 1см^3 и хроматографируют.

Концентрацию летучего вещества находят по предварительно построенному градуировочному графику.

9. Вычисление результатов измерений

Количественный расчет содержания летучего вещества 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 выходных сигналов хроматографа при вводах трех параллельных проб градуировочного раствора. Контроль осуществляется при проведении градуировки, при периодическом контроле градуировочных коэффициентов, а также при проведении измерений.

Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

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

S – площадь пика, кв.мм;

Sср – среднее арифметическое значение площади 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 определяемого вещества 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:

$$| X_1 - X - C | < K_д, \text{ где}$$

C – добавка к пробе в виде раствора с известной концентрацией, мкг/см ^{3};

X – 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.

Приложение 10
к Инструкции 4.1.10-15-90-2005
«Осуществление государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами»

Определение содержания низкомолекулярных веществ полиолефинов, экстрагируемых нормальным гексаном.

1. Общие сведения

Экстрагируемые вещества представляют собой в случае экстракции нестабилизированного и неокрашенного полиэтилена низкомолекулярные фракции со среднечисленной молекулярной массой 300-600, в случае экстракции полипропилена, полибутена, поли-4-метилпентена и других видов полиолефинов – смесь олигомеров полимера со стабилизаторами, смазочными веществами и другими добавками, способными экстрагироваться н-гексаном.

2.Принцип метода

Метод заключается в экстрагировании низкомолекулярных веществ полиолефинов н-гексаном при 60^0С в течение 3,0 ч и последующем выпаривании экстрагента до получения сухого остатка. Расшифровка химического состава экстрагируемых веществ осуществляется при помощи метода ИК–спектроскопии. Полоса поглощения при 1720$см^{-1}$ соответствует альдегидным группам, а 1740$см^{-1}$ эфирным группировкам мигрирующих веществ. Расчет интенсивности поглощения позволяет оценить степень окисления экстрагируемых фракций полиэтилена. В случае миграции стабилизатора возможно наложение полос поглощения кислородсодержащих групп полиолефинов и функциональных групп стабилизаторов.

3. Средства измерения, вспомогательные устройства и реактивы

ИК спектрометр 2-х лучевой, работающий в области длин волн 700-2000$см^{-1}$;
Аналитические весы, обеспечивающие точность взвешивания до 0,0002 г;
Круглодонная колба со шлифом на 500мл;
Обратный холодильник, ГОСТ 9499-70;
Термошкаф на 200^{0}С с терморегулятором $\pm$0,5^{0}С;
Водяная баня;
Фарфоровая выпарительная чашка на 250мл;
Термометр контрольный на 200^{0}С;
Мерный цилиндр объемом 250мл;
Стеклянный стакан на 50мл;

Эксикатор объемом 1л;
Н-гексан ч. ТУ 6-09-3375-78

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 $(20\pm5)\ ^0C$;
атмосферное давления 84,0-106,7кПа(630-800мм рт.ст.);
влажность воздуха не более 80% при температуре 25^0C

7. Определение количества экстрагируемых НМФ

Навеску полимерной пленки или изделия (5-15 г в зависимости от толщины) разрезают на небольшие кусочки размером 2х2 $см^2$ и помещают в круглодонную колбу со шлифом и обратным холодильником. В случае испытания тары или других изделий размеры отдельных кусочков должны позволять перенести их через горло колбы. В колбу заливают 200мл н-гексана, при этом соотношение площади поверхности пленок и объема экстрагента должно составлять 10:1 $см^2/см^3$. Выбор указанного соотношения для пленочных материалов обусловлен необходимостью получения определенной величины сухого остатка (не менее 0,01г). После окончания экстракции горячий экстракт переносят в фарфоровую выпарительную чашку и упаривают на водяной бане до объема 10-20 мл. Полученный концентрированный экстракт количественно переносят в предварительно доведенный до постоянного веса стеклянный стаканчик. Дальнейшее выпаривание проводят в термошкафу при температуре $105\pm0,5^0C$ до испарения последней капли жидкости. Охлаждение проводят в эксикаторе, заполненном обезвоженным хлористым кальцием. После выдержки в эксикаторе в течение 1 часа ста-

канчик с сухим остатком взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Затем повторяют термостатирование при 105±0,5^{0}С в течение 30мин до получения результатов взвешивания, не отличающегося от предыдущего на 2-4 единицы в четвертом знаке после запятой.

Величину сухого остатка рассчитывают по формуле:

$$O = \frac{P_2 * P_1}{P_3} \times 100\%,$$

где

О – величина сухого остатка, масс. %;

P_1 – масса стаканчика без остатка, г;

P_2 – масса стаканчика с остатком, г;

P_3 – масса пленки (навеска), г;

Величину сухого остатка рассчитывают как среднее из 3-х параллельных определений. Ошибка определения составляет ± 10%.

Идентификация экстрагируемых веществ

Для снятия ИК-спектров анализируемого вещества в данном случае используется способ нанесения образца между двумя кристаллами из KBr, которая закрепляется в стандартном приспособлении для фиксации образцов при установке их в спектрометр. Приготовление образца для снятия спектра осуществляется следующим образом: на одну из двух разъемных частей приспособления накладывают картонный диск с прорезью посередине, затем стекло из KBr (поверхность стекла должна быть чистой, не содержать царапин). Небольшое количество сухого остатка, представляющего собой воскообразное вещество, извлекают скальпелем из стаканчика и наносят на стекло KBr по осевой линии прибора. Сверху накладывают прокладку из фольги (толщина 0,01-0,02 мм) задающей толщину слоя образца, а затем второе стекло KBr, которое прижимают сверху второй частью держателя образцов и зажимают по диагонали двумя винтами: последнее обеспечивает равномерное распределение слоя по толщине. Приспособление ставят на прибор. Условия спектрометрирования при снятии ИК спектра следующие:

а) диафрагма прибора полностью открыта;

б) щелевая программа – 4 мм на 100см;

в) масштаб записи – 1:12;

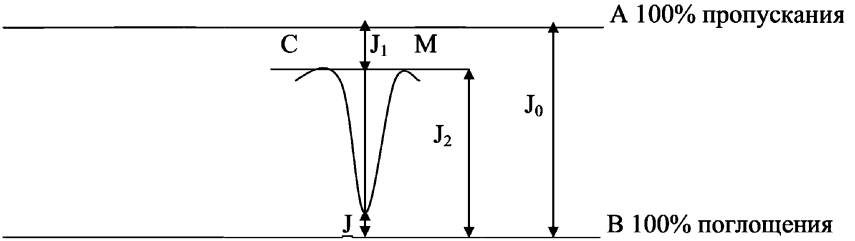
г) скорость регистрации спектра 150см $^{-1}$/мин;

д) корректирующая бленда 5 или 15.

Диапазон частот 700-2000см $^{-1}$ (призма NaCl).

Расчет степени окисления НМФ полиэтилена.

Количественный анализ ИК спектров проводится методом базисных линий, что позволяет исключить ошибки, связанные с рассеянием и отражением образца. Степень окисления НМФ характеризует концентрацию кислород содержащих групп, измеряя интенсивность полос поглощения при 1720-1740см $^{-1}$. Интенсивность поглощения определяют по спектрограмме следующим образом:



Линия А на спектрограмме соответствует 100% пропусканию.
Линия В 100% поглощению;
Линия СМ – красная линия.
J – интенсивность излучения, прошедшего через образец,
J_2 – интенсивность излучения, падающего на образец,
J_1 – интенсивность рассеянного, отраженного и т.д. света.

Оптическая плотность, обусловленная непосредственным поглощением вещества, равна

$$Д = \lg \frac{J_2}{J}$$

Концентрацию кислородосодержащих групп выражают в относительных единицах:

$$C = Д_{1740}/\delta$$

где $Д_{1740}$ – оптическая плотность полосы поглощения при 1740см$^{-1}$;
C – концентрация эфирных групп, см$^{-1}$;
δ – толщина образца в см.

Приложение 11
к Инструкции 4.1.10-15-90-2005
«Осуществление государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами»

Показатели изделий

I. Органолептические показатели:

I.1. Запах изделий - не более 1 балла

I.2. Запах, привкус вытяжек - не более 1 балла

2. Допустимые количества миграции химических веществ в вытяжки:

2.1. Величины ДКМ растворителей ($мг/дм^3$)

- пропиловый, изопропиловый спирты 0,1
- бутиловый, изобутиловый спирты 0,5
- метиловый спирт 0,2
- бензин, гептан, гексан, ацетон 0,1

2.2. Величина ДКМ продуктов дегустации, $мг/дм^3$ ($кг/дм^3$)

- формальдегид 0,1

a. Содержание низкомолекулярных фракций – сухой остаток гексанового экстракта полимера (изделия) до 2,0 г на 100 г

- полиэтилен низкой плотности 2,0 масс, % (г/100г)

b. Окисляемость, мг кислорода на литр от 3 до 5,0 (в зависимости от вида полиолефина и изделий)

- полиэтилен высокой плотности газофазный полиметилпентен, блоксополиметилпропилена с этиленом
- жесткие емкостные изделия 3,0
- пленка, пленочные изделия 3,0

- Полиэтилен высокого давления, полиэтилен среднего давления, полибутен
- жесткие емкостные изделия 4,0
- пленка, пленочные изделия 3,0

- Полипропилен, пенополиэтилен сополимер этилена с бутиленом
- жесткие емкостные изделия 5,0
- пленка, пленочные изделия 4,0

Примечание:

1. Результаты органолептического анализа изделий подкрепляются данными санитарно-химического исследования вытяжек.

2. Четыреххлористый углерод, метиленхлорид не должны обнаруживаться (при определении газохроматографическими методами анализа).

3. При наличии в рецептуре ингредиентов практически не токсичных, но способных к окислению (глицерин, вазелиновое масло, лигнин и др.), данный показатель может превышать приведенные величины.

Приложение 12
к Инструкции 4.1.10-15-90-2005
«Осуществление государственного
санитарного надзора за производством
и применением полимерных материалов
класса полиолефинов, предназначенных
для контакта с пищевыми продуктами»

Характеристика органических растворителей, используемых при производстве полимерных материалов

Исследуемый образец	Тип растворителя	Назначение растворителя	ДКМ и ПДК, мг/л	Температура кипения, ^{0}С	Плотность, г/см^3
1	2	3	4	5	6
1. Емкостные изделия и пленки:					
полиэтилен низкого давления	изопропиловый спирт	отмывочный агент	0,1	82,2	0,789
	бензин	полимеризационная среда	0,1	40-110	0,69-0,73
полиэтилен среднего давления	бензин или гексан	-//-	0,1	40-110	0,69-0,73
		-//-	0,1	68,7	0,660
Полипропилен	изопропиловый спирт	отмывочный агент	0,1	88,4	0,789
	гептан	полимеризационная среда	0,1	98,4	0,684
Полибутен-1 поли-4-метилпентен-1	изопропиловый спирт	отмывочный агент	0,1	82,2	0,789
Сополимер этилена и пропилена	бензин	полимеризационная среда	0,1	40-110	0,69-0,73
Сополимер этилена и бутилена	бензин	полимеризационная среда	0,1	40-110	0,69-0,73

Блоксополимер этилена и пропилена /Гурьеский химзавод/	гептан бутиловый спирт	полимеризационная среда отмывочный агент	0,1 0,5	98,4 114-118	0,684 0,810
2. Комбинированные полимерные материалы:					
Комбинированный клеевой материал на основе бумаги-фольги	ацетон	растворитель клея, используемого для склеивания слоев материала	1,0 39,3 по запаху 12,0 по вкусу ПДК 0,1	56,5 77,0	0,79 0,9
Стерилизуемый комбинированный материал СП-2	этилацетат	-//-	10,0 по запаху		
	1,2 дихлорэтан	-//-	5,0 по вкусу 2,0 по запаху	83,7	1,25
Комбинированный клеевой материал на основе целлофана-фольги-полиэтилена	метилен хлорид или четыреххлористый углерод	-//-	5,0 по запаху ПДК$_в$ 0,3	40,0 76,8	1,88 1,6
Комбинированный клеевой материал на основе фольги-полипропилена «Ламистер»	этилацетат	-//-	0,1 ПДК 10,0 по запаху 5,0 по привкусу	77,0	0,9

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ 2
ГЛАВА 2. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПОЛИОЛЕФИНАМ, ИСПОЛЬЗУЕМЫМ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 4
ГЛАВА 3. ПОРЯДОК ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ПРОВЕДЕНИЯ ГИГИЕНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ 5
ГЛАВА 4. ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО САНИТАРНОГО НАДЗОРА 8
ГЛАВА 5. ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ 10
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 17
Приложение 1.
Показатели материалы (полимера, сополимера) по сопроводительной документации для гигиенических исследований 20
Приложение 2
Характеристика интенсивности запаха и привкуса 22
Приложение 3
Карта органолептического анализа образцов изделий и вытяжек 23
Приложение 4
Газохроматографический метод определения изопропилового спирта в модельных средах и пищевых продуктах
24
Приложение 5
Газохроматографический метод определения бензина в модельных средах 31
Приложение 6
Газохроматографический метод определения бутилового спирта и гептана в модельных средах и пищевых продуктах 38
Приложение 7
Газохроматографический метод определения ацетона, этилацетата, бутилацетата, метилацетата, дихлорэтана, метиленхлорида, четыреххлористого углерода, гексана, гептана, бензина, этилового, метилового, бутилового, изобутилового, пропилового и изопропилового спиртов в вытяжках и пищевых продуктах. 45
Приложение 8
Определение продукта термоокислительной деструкции – формальдегида в вытяжках. 56
Приложение 9
Определение летучих веществ, обуславливающих запах полимерных изделий (остаточное содержание растворителя в полимерных изделии) 63

Приложение 10
Определение содержания низкомолекулярных веществ полиолефинов, экстрагируемых нормальным гексаном 70
Приложение 11
Показатели изделий 75
Приложение 12
Характеристика органических растворителей, используемых при производстве полимерных материалов 77

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. № 256.

3. Введена взамен «Методических указаний по осуществлению государственного санитарного надзора за производством и применением полимерных материалов класса полиолефинов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами» № 4149-86, утверждённых заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 29 сентября 1986 г.

gost.e-ecolog.ru