Министерство здравоохранения Республики Беларусь

Инструкция 2.3.3.10-15-89-2005

САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЛАКИРОВАННОЙ КОНСЕРВНОЙ ТАРЫ

Минск - 2005

gost.e-ecolog.ru

РЭСПУБЛІКА БЕЛАРУСЬ
Міністэрства аховы здароўя
ГАЛОЎНЫ ДЗЯРЖАЎНЫ САНІТАРНЫ ЎРАЧ РЭСПУБЛІКІ БЕЛАРУСЬ
220048, г. Мінск, вул. Мяснікова. 39
факс 222-64-59 E-mail: obabuk@health. med. by.

Телефон 222-69-97

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ
Министерство здравоохранения
ГЛАВНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ САНИТАРНЫЙ ВРАЧ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
220048, г. Минск, ул. Мясникова. 39
факс 222-64-59 E-mail: obabuk@health. med. by.

«16» декабря 2005 г. № _____

На № _____

ПОСТАНОВЛЕНИЕ № 251

Об утверждении Инструкции 2.3.3.10-15-89-2005 «Санитарно-гигиеническая оценка лакированной консервной тары»

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 2.3.3.10-15-89-2005 «Санитарно-гигиеническая оценка лакированной консервной тары» и ввести ее в действие на территории Республики Беларусь с 02 января 2006 г.

2. С момента введения в действие Инструкции 2.3.3.10-15-89-2005 «Санитарно-гигиеническая оценка лакированной консервной тары» не применять на территории Республики Беларусь Методические указания по гигиенической оценке лакированной консервной тары № 1736-77, утвержденные заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 05 июля 1977 г. (дополнение к Инструкции по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами № 880-71, утвержденной заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 02 февраля 1971 г.); Методические указания по гигиенической оценке лакированной консервной тары № 4395-87, утвержденные заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 30 июня 1987 г.

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

М.И. Римжа

УТВЕРЖДЕНО
Постановление
Главного государственного
санитарного врача
Республики Беларусь
26.12.2005 № 251

Инструкция 2.3.3.10-15-89-2005 «САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЛАКИРОВАННОЙ КОНСЕРВНОЙ ТАРЫ»

ГЛАВА 1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1. Настоящая Инструкция устанавливает единый порядок и объем санитарно-гигиенической оценки лакированной консервной тары, лакированной жести, методы определения химических веществ, мигрирующих из лакированных покрытий, метод органолептических исследований. Требования настоящей Инструкции обязательны для соблюдения на территории Республики Беларусь.

ГЛАВА 2 ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ЛАКИРОВАННОЙ КОНСЕРВНОЙ ТАРЕ

2. Консервные банки должны быть покрыты ровным слоем лака или эмали, без трещин и царапин.

3. Покрытие должно обладать высокими физико-механическими показателями, химической и термической стойкостью, не отторгаться и не изменять внешнего вида при действии модельных сред и под влиянием стерилизации. Лаковое покрытие должно соответствовать техническим нормативным правовым актам (ГОСТы, ОСТы, ТУ и др.).

4. Лакированные поверхности не должны сообщать водным вытяжкам постороннего запаха и привкуса интенсивностью более 1,0 балла.

5. Из лакированных консервных банок не должны выделяться в контактируемые модельные среды химические вещества в количествах, превышающих допустимые количества миграции.

6. Продольный шов сборных консервных банок должен быть выполнен в виде "замка" и запаян припоем, разрешенным к применению Министерством здравоохранения Республики Беларусь.

7. Лакированная консервная тара может быть использована по назначению при наличии разрешения к применению Министерства здравоохранения Республики Беларусь

ГЛАВА 3
ПОРЯДОК ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ГИГИЕНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

8. Для гигиенических исследований представляют не менее 50 образцов лакированной консервной тары с указанием: характеристики материала (жесть белая, хромированная, алюминий и др.) из которого изготовлены банки; название лака или эмали, их состава, с точным названием химических ингредиентов; ассортимента пищевых продуктов, предназначенных для затаривания с указанием их pH, состава, параметров и длительности тепловой обработки, условий хранения.

9. Каждая партия лакированных консервных банок или лакированной листовой жести, поступающая на консервный завод, должна сопровождаться документом, удостоверяющим качество и безопасность, в котором указано: название лака или эмали, их состава, с точным названием химических ингредиентов.

10. Территориальные органы и учреждения государственного санитарного надзора осуществляют выборочный контроль за качеством выпускаемой продукции в соответствии с данной Инструкцией.

ГЛАВА 4
ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ К ИССЛЕДОВАНИЮ

11. Перед исследованием образцы консервной тары промывают мыльным раствором, тщательно несколько раз ополаскивают теплой (40- 45°С) проточной водопроводной и дистиллированной водой, опрокидывают на фильтровальную бумагу до полного удаления воды.

12. Высушенные банки заполняют модельными средами, нагретыми до кипения. Обязательной модельной средой является дистиллированная вода. Для имитации разнообразных консервов используют модельные среды, перечень которых изложен в приложении 1.

13. Наполненные до краев банки накрывают лакированными крышками, герметизируют при помощи специального ключа или устройства, стерилизуют. Режим стерилизации приведен в приложении 1.

14. В лабораториях банки извлекают из автоклава, выдерживают 10 суток при температуре 40°С, потом их вскрывают.

15. Содержимое банок переливают в прозрачные стеклянные, плотно закрываемые одинаковые по форме и объему сосуды и приступают к органолептическим и санитарно-химическим исследованиям.

ГЛАВА 5
ПОРЯДОК И ОБЪЕМ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

16. Исследования начинают с визуального осмотра банок. Обращают внимание на состояние лакового покрытия до и после контакта с модельными средами. При наличии отторжения лака и появления коррозии дальнейшие

исследования не проводят, образец считается неудовлетворительным в гигиеническом отношении.

17. При органолептических исследованиях определяют интенсивность запаха и привкуса, отмечают наличие осадка, мути и цвет. Органолептические исследования водных вытяжек проводят методом закрытой дегустации при участии не менее 5 человек.

В дегустации могут учувствовать только лица, которые четко различают запах, вкус и привкус.

Характер запаха выражает описательно - ароматический, неопределенный, посторонний и др. и вносят в дегустационный лист согласно приложению 2.

Интенсивность привкуса и запаха выражают в баллах согласно приложению 3. Для определения постороннего запаха и привкуса берут 4 колбы с притертыми пробками, одинаковые по форме и объему. В три сосуда вносят по 50 мл контрольной воды, в четвертый - такое же количество водной вытяжки. Каждый дегустатор открыто знакомится с запахом и вкусом контрольной пробы. При легком встряхивании колбы дегустатор делает неглубокий вдох воздуха из нее и определяет залах. Для определения привкуса 10-15 мл контрольной пробы дегустатор набирает в рот, не проглатывая несколько секунд держит, затем выплевывает.

После этого перед дегустатором ставят три колбы с двумя контрольными и одной пробой, которые не расшифрованы и проводится закрытая дегустация.

Из всех полученных результатов определения запаха и привкуса выводится среднее арифметическое значение, выраженное целым числом и его десятыми долями.

При наличии запаха и привкуса интенсивностью более 1,0 балла образец считается не отвечающим гигиеническим требованиям, дальнейшие исследования прекращаются.

ГЛАВА 6
САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СРЕД

18. В модельных средах, находившихся в контакте с внутренней поверхностью лакированной консервной тары, следует определять токсические химические вещества, входящие в состав рецептуры покрытия.

19. Вытяжки из консервных банок, покрытых эпоксифенолыми лаками и эмалями, подлежат исследованию на наличие эпихлоргидрина, формальдегида, фенола, дифенилолпропана, свинца, цинка, метилового спирта, пропилового спирта, бутилового спирта, изобутилового спирта, ацетона, этилбензола.

20. Вытяжки из консервных банок, покрытых фенольно-масляными лаками, подлежат исследованию на содержание в них фенола, формальдегида и свинца.

21. Вытяжки из консервных банок, покрытых белково-устойчивыми эмалями, содержащими цинковую пасту, подлежат исследованию на наличие в них эпихлоргидрина, формальдегида, дифенилолпропана, свинца, цинка.

22. Вытяжки из консервных банок, покрытых масляно-смоляными лаками с добавлением окиси цинка, следует анализировать на наличие ионов цинка и свинца.

23. Вытяжки из консервных банок, покрытых винил-органсоловым покрытием, подлежат исследованию на наличие формальдегида, ацетальдегида, фенола, ацетона, винилацетата, винилхлорида, свинца, метилового спирта, изопропилового спирта, бутилового спирта, изобутилового спирта, ксилола.

24. При изготовлении тары из алюминия, алюминиевых сплавов, при пигментировании лака алюминиевой пудрой дополнительно следует определять алюминий.

25. Основные методы определения химических веществ приведены ниже.

ГЛАВА 7
ОЦЕНКА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫДАЧА ЗАКЛЮЧЕНИЯ

26. При гигиенической оценке образцов консервной тары учитывают весь комплекс проведенных исследований: органолептических, санитарно-химических и токсикологических. Токсикологические исследования проводятся при гигиенической оценке новых рецептур покрытий консервной тары.

27. Если образцы лакированной консервной тары не изменились, под действием модельных сред, а запах и привкус модельных растворов в среднем не выше 1,0 балла и содержание в них химических веществ не превышает допустимых количеств миграции (далее - ДКМ), образцы признаются удовлетворительными в гигиеническом отношении, и выдается положительное заключение.

28. В случае, если лак или эмаль отторгается или трескается под действием модельных растворов или модельные растворы приобретают окраску, запах и привкус, интенсивность которых выше 1,0 балла или содержание химических веществ в них превышает ДКМ в мг/л, образцы лакированной тары признаются неудовлетворительными в гигиеническом отношении и не рекомендуются для использованию по назначению (не подлежат государственной гигиенической регистрации). ДКМ нормируемых веществ приведены в Санитарных правилах и нормах 13-3 РБ 01 «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами» № 48, утвержденных постановлением Главного государственного санитарного врача Республики Беларусь 19 сентября 2001 г.

ГЛАВА 8
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

29. Определение дифенилолпропана и фенола.

Метод основан на экстракции препаратов органическим растворителем

из модельных сред, с последующим хроматографированием на пластинках "Силуфол". Чувствительность определения - 0,001 мг/л.

Реактивы и растворы

Этиловый эфир для наркоза.

Этиловый эфир уксусной кислоты химически чистый (далее - х.ч.) ГОСТ 22800-76

Бензол х.ч. ГОСТ 5955-75

П-нитроанилин х.ч. ТУ 6-09-258-77

Натрий азотистокислый х.ч. ГОСТ 4236-77

Натрий сернокислый безводный х.ч. ГОСТ 4166-76

Соляная кислота х.ч. ГОСТ 3118-77

Пластины для хроматографии «Силуфол» или «Силуфол -254»

Фенол чистый для анализа (далее - ч.д.а.) ГОСТ 6417-72

Дифенилолпропан чистый МРТУ 6-09-7-62

Натрий едкий х.ч. ГОСТ 4328-77

Проявляющий реактив (смесь двух реактивов: а - 0,1 г П-нитроанилина растворяют в 0,5 мл 25% соляной кислоты и доводят до 100 мл дистиллированной водой; б - 5% водный раствор нитрита натрия. Перед проявлением оба раствора смешивают в соотношении 10 (а) : 1 (б).

Основной стандартный раствор дифенилолпропана с содержанием 0,1 мг/мл готовят растворением 0,01 г дифенилолпропана (если нужно, перекристаллизованного) в мерной колбе емкостью 100 мл в хлороформе.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 10 мкг дифенилолпропана в 1 мл готовят разбавлением основного раствора в 10 раз хлороформом.

Основной стандартный раствор фенола. В мерную колбу емкостью 50 мл наливают 10-15 мл хлороформа, взвешивают на аналитических весах, затем вносят кристаллик свежеперегнанного фенола, взвешивают вторично и доводят объем до метки хлороформом.

Вычисляют содержание фенола в 1 мл раствора. Рабочий стандартный раствор с содержанием 10 мкг фенола в 1 мл готовят соответствующим разбавлением основного раствора хлороформом.

Перекристаллизация дифенилолпропана. Дифенилолпропан растворяют 1:1 в 70% уксусной кислоте, нагретой до 65°С, данную температуру поддерживают при нагревании в водяной бане. Далее раствор охлаждают в течение часа в водяной бане, имеющей температуру около 10-12°С. Выпавший кристаллический осадок отделяют фильтрованием через стеклянный фильтр № 3 или ПОР 100, промывают небольшими количествами холодной дистиллированной воды, снова растворяют осадок в 70% уксусной кислоте и проводят переосаждение как указано выше. Полученный осадок отделяют фильтрованием через стеклянный фильтр № 3 или ПОР 100, промывают холодной дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивают в сушильном шкафу при температуре 70°С в течение суток.

Перегонка фенола. 5-7 г фенола помещают в колбу Вюрца емкостью 50 мл, снабженную термометром и прямым воздушным холодильником, конец которого опущен в приемник.

Колбу Вюрца, обернутую асбестовым полотном, осторожно нагревают на асбестовой сетке и собирают в приемник фракцию фенола, кипящую при 181°С, предварительно отбросив первые 8-10 капель отгона.

Свежеперегнанный фенол следует сохранять в плотно закупоренной посуде, в защищенном от света месте.

Ход определения

100 мл исследуемого раствора помещают в делительную воронку и экстрагируют трижды 20 мл этилового эфира. Объединенный экстракт высушивают, пропуская через воронку с безводным сернокислый натрием и отгоняют эфир на водяной бане в приборе для отгона растворителя до объема не более 0,3-0,4 мл. Также поступают с контролем модельной среды.

Упаренный экстракт с помощью шприца или пипетки переносится на пластинку с тонким слоем сорбента в точку на расстоянии 1,5 см от нижнего края пластинки. Рядом, на расстоянии 1,5 см от нижнего края пластинки и на расстоянии 2 см от первой точки наносят экстракт контроля среды. Слева и справа от проб опыта и контроля наносят стандартные растворы компонентов, входящих в состав исследуемого материала. Пластинку помещают в хроматографический состав, заполненный системой растворителей - бензол-этил-ацетат 9:1 так, чтобы она погружалась в растворитель не более, чем на 1 см. Фронт системы растворителей подымают по слою сорбента на высоту 15-16 см. После этого пластинку высушивают на воздухе до отсутствия запаха растворителей и опрыскивают проявляющим реактивом.

При обработке пластинки проявляющим реактивом анализируемые вещества проявляются в виде желтых пятен с величиной коэффициент эффективности разделения (далее - Rf) для дифенилолпропана 0,33±0,05; фенола 0,601±0,05.

Для количественной оценки пластинку дополнительно помещают в камеру с аммиаком. Пятна при этом приобретают окраску от светло-розового до лилово-красного цвета.

Концентрацию анализируемых веществ устанавливают путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятна от исследуемого раствора с интенсивностью окраски и размером от стандартных растворов фенола и дифенилолпропана, полученных одновременно на одной и той же пластинке с исследуемым раствором.

Расчет количественного содержания производят по формуле:

$$X = \frac{A}{B},$$

где: X - определяемое содержание вещества мг/л;

A - экспериментально найденное содержание препарата в пробе путем визуального сравнения, мкг;

B - объем вытяжки, взятой для исследования, мл.

Прямая зависимость концентрации фенола и дифенилолпропана от диаметра и интенсивности окрашивания пятна наблюдается при их содержании в экстракте до 10 мкг.

30. Определение ионов свинца и цинка.

Качественная реакция.

Для качественного определения ионов цинка и свинца можно пользоваться дитизоном. Минимально определяемое количество цинка -0,01 мг/л, свинца - 0,04 мг/л.

300 мл вытяжки при pH 8,5-10 встряхивают с 5 мл 0,002% раствором дитизона в хлороформе.

При наличии ионов цинка и свинца раствор становится красного цвета, что связано с образованием комплексного соединения.

Количественная реакция.

Количество ионов цинка и свинца определяет с диэтилдитиокарбаминатом натрия.

Сущность метода

Метод основан на образовании комплекса ионов цинка и свинца диэтилдитиокарбаминатом натрия, экстракций образовавшегося комплекса хлороформом и хроматографическом определении на пластинках «Силуфол». Чувствительность метода: для цинка - 0,005мг/л, для свинца - 0,01 мг/л.

Реактивы и растворы.

Хлороформ ГОСТ 20015-74.

Диэтилкарбаминат натрия, 1% водный раствор.

Толуол ГОСТ 5789-78.

Бензол ГОСТ 5955-68

Буферный раствор: 35 г хлористого аммония растворяют в 285 мл 25% аммиака.

Аммиак, 25% раствор ГОСТ 3760-75

Натрий сернокислый безводный ГОСТ 4166-76

Дитизон в хлороформе 0,002 - 0,005% раствор.

Стандартные хроматографические пластинки «Силуфол», лучше без добавки.

Делительные воронки 500-1000 мл.

Прибор для отгонки растворителя.

Камера для хроматографирования.

Пульверизатор.

Камера с аммиаком.

Микропипетки для нанесения проб.

Стандартные растворы цинка и свинца.

0,1 г чистого металлического цинка растворяют в пробирке в 2 мл HCl (1:1), количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Количество цинка - 1000 мкг/мл.

0,160 г нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$, высушенного до постоянного веса при

температуре 100-105°С, растворяют в мерной колбе, вместимостью 100 мл, дистиллированной водой, подкисленной 0,5 мл азотной кислота (1:5). Количество свинца - 1000 мкг/мл.

Ход определения.

В делительные воронки отбирают 50-500 мл пробы в зависимости от качественной реакции. С помощью буфера доводят pH 8,5-9. К пробе добавляют 0,5-1 мл 1% раствора диэтилдитиокарбамината натрия. Затем экстрагируют хлороформом три раза по 25-30 мл в течение 3-5 минут. Объединенные экстракты пропускают через безводный сульфат натрия и упаривают до объема 0,2-0,3 мл. Хлороформ пробу количественно переносят в мерную пробирку на 5-10 мл и доводят упариванием общий объем до 0,4 мл.

На хроматографическую пластинку в одну точку наносят 0,1 мл, в другую - 0,3 мл хлороформенного экстракта. Рядом с пробой наносят хлороформенные экстракты стандартных растворов, упаренные до 0,2 мл. Таких точек делают три-четыре с различным содержанием ионов цинка и свинца.

Хроматографирование проводят в камере, заполненной смесью растворителей: толуол или бензол и хлороформ в соотношении 2:1. Пластинку сушат 5-7 минут в сушильном шкафу при температуре 100-120°С.

Детектирование веществ на пластине проводят раствором дитизона в хлороформе. Ионы цинка проявляются в виде розовых пятен Rf=0,70±0,06. Пластинку помещают в камеру с аммиаком, ионы свинца проявляются в виде розово-малиновых пятен на светлом фоне с Rf=0,55 ± 0,05.

Количество ионов цинка и свинца можно определить и по калибровочному графику, построенному для данной серии пластин на стандартных растворах в зависимости площади пятна от концентрации.

Расчет содержания свинца и цинка в пробах проводят по формуле:

$$C = \frac{A * 1000}{B}, \text{ мг/л},$$

где: А - количество свинца или цинка, обнаруженное на пластине;

В - объем пробы, взятой для анализа.

31. Определение формальдегида методом тонкослойной хроматографии.

Метод основан на взаимодействии формальдегида с димедоном, экстракции продукта взаимодействия (формальдимедона) хлороформом из водных вытяжек и модельных сред, последующим его хроматографировании на пластинках «Силуфол».

Открываемый минимум - 0,05 мкг формальдегида.

Полнота определения - 95%

Зависимость «окраска и размер пятна» наблюдается в интервале 0,05- 1 мкг формальдегида в пробе, что соответствует 0,5-10 мкг формальдимедона на пластинке.

Веществ, мешающих определению не установлено.

Реактивы и растворы.

Хлороформ х.ч. ТУ 6-09-4263-76.

Димедон ТУ 6-09-4690-78.

Стандартный раствор димедона в спирте 200 мкг/мл.

Стандартный раствор формальдегида в хлороформе 100 мкг/мл.

Дистиллированная вода.

Проявляющий раствор: 0,5% р-р йода в хлороформе.

Натрий сернокислый безводный ч.д.а. ГОСТ 4166-76.

Спирт этиловый ректификат ГОСТ 5962-67.

5% раствор NaOH в воде.

Получение формальдимедона.

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

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

Полученный осадок формальдимедона перекристаллизовывают. Для этого в коническую колбочку помещают 10-15 мл диметилформамида, нагревают до 100° и постепенно прибавляют осадок формальдимедона. Полученную смесь нагревают до кипения. При наличии нерастворившегося осадка прибавляют несколько миллилитров диметилформамида до полного растворения осадка. Полученный раствор охлаждают на воздухе до 20-25°С. Выпавший осадок формальдимедона отсасывают на воронке Бюхнера и промывают этиловым спиртом 2 раза по 5 мл. Осадок сушат на воздухе до постоянного веса температура плавления 184-186°С. При отсутствии диметилформамида осадок формальдимедона можно перекристаллизовать из этилового спирта. Для перекристаллизации требуется гораздо большее количество спирта, чем диметилформамида.

При необходимости количество реагентов может быть увеличено в соответствии с вышеприведенной методикой.

Оборудование и посуда.

Пластинки для хроматографии: «Силуфол» или «Силуфол V-254».

Силикагель-крахмал (40г тщательно протертого и просеянного силикагеля и 1г крахмала смешивают с 125 мл дистиллированной воды. Смесь растирают до получения сметанообразной массы равномерно наносят на сухую поверхность пластинок для хроматографирования. Из указанного выше количества сорбционной массы может быть приготовлено 10-15 пластинок).

Весы аналитические.

Колбы мерные на 25 мл.

Воронки химические.

Делительные воронки на 250 мл.

Камера для хроматографирования (цилиндрический сосуд диаметром 15 см, высотой 20 см, с притертой крышкой, ГОСТ 1065-63).

Градуированные пипетки с ценой деления 0,01 мл и емкостью 0,1 мл.

Пульверизаторы стеклянные.

Камера для опрыскивания пластинок (стеклянный колпак диаметром 20 см, высотой 25 см, ТУ 30-6192-62).

Бани водяные ТУ 64-1-2850-76.

Холодильник Либиха ГОСТ 9499-69.

Мерные цилиндры емкостью 25 мл и 100 мл.

Круглодонные или конические колбы на 250 мл на шлифах ГОСТ 1039-63.

Колбы конические грушевидные для упаривания растворителя на 50 мл.

Ход определения.

Проведение реакции.

К 100 мл водной вытяжки прибавляют 1 мл спиртового раствора димедона (концентрации 200 мкг/мл). Нагревают 10 минут на кипящей водяной бане с обратным холодильником. Охлаждают и экстрагируют хлороформом.

Экстракция препарата из вытяжки.

100 мл вытяжки (после проведения реакции) встряхивают в делительной воронке в течение 5 минут с 15 мл хлороформа. Экстракцию повторяют еще раз. Хлороформенные экстракты объединяют, пропускают через фильтр с безводным сульфатом натрия и упаривают на водяной бане до объема 0,1-0,2 мл.

Хроматографирование.

Содержимое колбы после отгонки растворителя при помощи градуированной пипетки наносят на хроматографическую пластинку. Проба наносится на одну точку на середину пластинки на расстоянии 1,5 см от ее нижнего края. Нанесение проводится таким образом, чтобы диаметр полученного пятна не превышал 1 см. Справа и слева от пробы на расстоянии не менее 1 см наносят растворы «свидетелей» - стандартные растворы определяемого препарата. Пластинку с нанесенными пробами помещают в камеру для хроматографирования, в которую наливают растворитель-хлороформ. Высота слоя растворителя на дне камеры не должна превышать 0,5 см. После подъема растворителя пластинку вынимают из камеры и отмечают линию, до которой поднялся растворитель, сушат на воздухе до полного исчезновения запаха растворителя.

В качестве элюента может быть использована смесь растворителей: гексан - этилацетат в соотношении 4:1, формальдимедона в этой системе равно 0,55 ±0,03.

Для обнаружения препарата пластинку опрыскивают 0,5% раствором йода в хлороформе, формальдимедон обнаруживается на пластинках в виде желто-коричневых пятен на белом фоне. Количественное определение препа-

рата производится путем визуального сравнения размера и интенсивности окраски пятен определяемого вещества в пробе с интенсивностью окраски пятен и размером стандартов. Идентификацию препарата осуществляют по величине Rf пятен, равное 0,48±0,02.

При отсутствии формальдимедона к 100 мл дистиллированной воды прибавляют 1 мл водного раствора формальдегида, содержащего 0,5 мкг, и проводят все операции, как при проведении определения формальдегида в водных вытяжках. Аналогичным образом получают «свидетель» с содержанием 1 мкг формальдегида в 100 мл воды. Для контроля выполняют те же операции, но используя чистые продукты.

Формула для расчета:

$$P = \frac{C1 - C2}{V * 9,7}, \text{ мг/л,}$$

где: C_1 - количество формальдимедона в исследуемом растворе, мкг;

C_2 - количество формальдимедона в контрольном растворе, мкг;

V - объем раствора, взятого для анализа, мл;

9,7 - фактор пересчета от формальдимедона к формальдегиду;

P - содержание формальдегида, мг/л.

Экстракция и хроматографирование вытяжек из модельных сред проводится аналогично экстракции и хроматографированию водных вытяжек.

При работе со следующими средами:

0,5% лимонная кислота, 1% лимонная кислота, 0,5% уксусная + 2% NaCl, необходимо перед проведением реакции с димедоном, небольшим количеством 3-5% NaOH довести среду до нейтральной.

При работе со спиртовыми вытяжками необходимо отогнать весь спирт, так как спирт мешает проведению экстракции.

В случае 10% спиртовой вытяжки надо отогнать 10 мл из 100 мл вытяжки и объем оставшейся вытяжки доводят дистиллированной водой до 100 мл, в случае 20% вытяжки - отгоняют 20 мл.

Так же анализируют 40, 60 и 96% спиртовые вытяжки.

32. Газо-хроматографический метод определения эпихлоргидрина.

Водные и лимоннокислые вытяжки из консервной тары целесообразно предварительно анализировать на содержание эпихлоргидрина колориметрическим методом. При наличии определенных количеств следует применять избирательный газо-хроматографический метод определения эпихлоргидрина или дихлоргидрина глицерина для модельных сред.

Принцип метода

Метод основан на реакционно-хроматографическом определении эпихлоргидрина. Это достигается путем раскрытия эпоксидного кольца эпихлоргидрина соляной кислотой в присутствии хлористого натрия, дальнейшим извлечением продукта реакции (1,3-дихлоргидрина глицерина) из водной вытяжки диэтиловым эфиром, концентрированием полученных экстрактов и определением 1,3-дихлоргидрина глицерина на газожидкостном хроматографе с

пламенно-ионизационным детектором.

Чувствительность метода 0,01 мг/л или $1*10^{-6}$ % эпихлоргидрина. Минимально детектируемое количество 1,3-дихлоргидрина глицерина $4\text{-}10^{-6}$мг.

Реактивы и растворы

Диэтиловый эфир для наркоза.

Соляная кислота, чистая ГОСТ 3118-77.

Хлористый натрий, х.ч. ГОСТ 4233-77.

Стандартный раствор эпихлоргидрина в эфире.

Дистиллированная вода.

Натрий сернокислый безводный, ч.д.а. ГОСТ 4166-76.

Приготовление стандартного раствора эпихлоргидрина

В пикнометр, закрывающийся притертой пробкой, емкостью 25 мл вносят 15-20 мл эфира, взвешивают с точностью до 0,0002 г. После прибавления 1-2 капель эпихлоргидрина, пикнометр снова взвешивают и доводят объем растворителем до метки. Концентрацию (мг/мл) находят путем деления разности двух взвешиваний на объем пикнометра. Для работы проводят дальнейшее разбавление. Стандарты следует хранить в холодильнике.

Приборы и посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Микрошприц МШ-10.

Весы аналитические.

Весы химические.

Колбы конические емкостью 1000 мл.

Делительные воронки емкостью 500 мл.

Шариковый холодильник.

Колбы конические емкостью 100 мл.

Колбы для упаривания.

Плитки электрические.

Бани водяные.

Градуированные пипетки ценой деления 0,1 мл, емкостью 1 мл.

Азот особой частоты, ГОСТ 9293-59.

Водород технический, марки А, ГОСТ 3022-61.

Воздух сжатый или подаваемый компрессором с устройством для его обезвоживания.

Условия хроматографирования эпихлоргидрина.

Определение ведут на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Колонка длиной 200 см, внутренним диаметром 0,3 см. Неподвижная фаза 15%, карбовакс 20 М.

Твердый носитель chromosorb W (0,147-0,175 мм).

Температура колонки 80°С.

Температура испарителя 150°С.

Скорость азота 35 мл/мин.

В этих условиях время удерживания эпихлоргидрина 9'31".

Чувствительность усилителя $2\text{-}10^{-11}$.

Условия хроматографирования 1,3-дихлоргидрина глицерина.

Колонка длиной 120 см, внутренним диаметром 0,3 см.

Неподвижная фаза - 15% , карбовакс 20 М.

Твердый носитель chromosorb W (0,147-0,175 мм).

Температура колонки 150°С.

Температура испарителя 160°С.

Скорость азота 35 мл/мин.

В этих условиях время удерживания 1,3-дихлоргидрина глицерина 6'04".

Описание определения

Для проведения анализа готовят стандартные растворы, содержащие по 4, 3, 2, 1 мкг/мл эпихлоргидрина.

В 200 мл дистиллированной воды вносят 1 мл стандартного раствора. Прибавляют 5 мл соляной кислоты, 25 г хлористого натрия, кипятят в колбе, снабженной шариковым холодильником, 60 мин. После охлаждения продукт реакции, 1,3-дихлоргидрин глицерина, трижды экстрагируют диэтиловым эфиром (30, 15, 15 мл) в течение 10 минут каждый раз. Экстракты объединяют и прибавляют безводный натрий сернокислый для удаления остатков влаги, упаривают на водяной бане (50°) до объема 0,2 мл. 2 мкл полученного концентрата вводят в хроматограф микрошприцом, предварительно промытым диэтиловым эфиром.

Для определения эпихлоргидрина в водных вытяжках поступают так же, как и при построении калибровочной кривой.

Содержание эпихлоргидрина определяют по калибровочной кривой. Для достоверности результатов делают два параллельных опыта. В случае расхождения - сделать третий.

Эпихлоргидрин определяют и с детектором постоянной скорости рекомбинации.

Принцип метода

Метод основан на реакционно-хроматографическом определении и достигается путем раскрытия эпоксидного кольца эпихлоргидрина бромистоводородной кислотой в присутствии бромистого калия, дальнейшего извлечения продукта реакции - 1,3-хлорбромгидрина глицерина (далее - ХВчГ) из водной вытяжки диэтиловым эфиром, концентрирования полученных экстрактов и газохроматографического определения продукта на колонке с карбоваксом 20 М с применением детектора постоянной скорости рекомбинации. Можно использовать и полиэтиленгликольадипинат в качестве жидкой фазы.

Получение бром-производного позволяет вести определение на детекторе постоянной скорости рекомбинации, что повышает чувствительность метода. Идентификацию проводят сравнением времени удержания полученного продукта со временем удержания стандартного раствора ХВчГ. Рабочая шкала усилителя ИМТ $10\text{-}10^{-12}$ а, скорость диаграмной ленты потенциометра 200 мм/ч.

Избирательность метода

Определению не мешают: фенол, дифенилолпропан, бутиловый эфир-метакриловой кислоты, 2,6 и 2,4-толуилендиамин, формальдегид.

Реактивы и посуда

Диэтиловый эфир для наркоза, ГОСТ 6262-79 (свежеперегнанный).

Бромистоводородная кислота, ГОСТ 4160-77, х.ч.

Калий бромистый, х.ч. ГОСТ 4160-74.

Стандартный раствор эпихлоргидрина в спирте (100 мкг/мл, годен до 1 мес).

Стандартный раствор ХВчГ в эфире (100 мкг/мл, годен 1 мес.)

Дистиллированная вода, ТУ 6-09-2502-72.

Натрий сернокислый, ч.д.а, ГОСТ 4166-76.

Приборы и посуда

Хроматограф с детектором постоянной скорости рекомбинации.

Микрошприц МШ-10.

Весы аналитические, ВЛА-200м.

Весы химические, ВЛК 500 г/10.

Колбы плоскодонные емкостью 500 мл, НШ, 100 мл, ГОСТ 10394-72.

Делительные воронки емкостью 500 мл, ГОСТ 8613-75.

Колбы для упаривания грушевидные с оттянутым дном.

Бани водяные, ТУ-64-1-2850-76.

Мерные пипетки, ГОСТ 1770-74.

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Воздух сжатый или подаваемый компрессором с устройством для его обезвоживания.

Приготовление стандартных растворов эпихлоргидрина, (ХВчГ).

В пикнометр, закрывающийся притертой пробкой, емкостью 25 мл, вносят 15-20 мл спирта, взвешивают с точностью до 0,0002 г. После прибавления 1-2 капель эпихлоргидрина, (ХВчГ) пикнометр снова взвешивают и доводят объем растворителя до метки. Концентрацию (мг/мл) находят путем деления разности двух взвешиваний на объем пикнометра. Для работы проводят дальнейшее разбавление. Стандартные растворы хранят в пикнометрах с пришлифованными пробками на холоде (4-6°С).

Проведение определения

Хроматографирование и построение калибровочного графика.

На одно определение берут 200 мл вытяжки, помещают в коническую колбу с притертой пробкой. Прибавляют 50 г бромистого калия, 1 мл бромистоводородной кислоты, выдерживают при комнатной температуре (20-24°С) 30 мин. Продукт реакции - ХВчГ - экстрагируют трижды диэтиловым эфиром (30, 15, 15 мл) по 10 минут каждый раз. Экстракты объединяет, нейтрализуют 5% раствором бикарбоната натрия до pH 7, прибавляют безводный сульфат натрия для удаления остатков влаги, упаривают на водяной бане (38-42°С) до объема 0,2 мл; 5 мкл полученного концентрата вводят в хроматограф микро-

шприцом, предварительно промытым диэтиловым эфиром при чувствительности усилителя $20\text{-}10^{-12}$. Условия хроматографирования согласно приложению 4.

Для определения времени удерживания продукта реакции при отсутствии стандартного раствора ХВчГ, в 200 мл воды вносят спиртовой раствор 100 мкг и проводят определение по выше описанной схеме. После выхода растворителя регистрируют максимальный пик, соответствующий ХВчГ при чувствительности усилителя $100\text{-}10^{-12}$, время выхода которого является ориентиром при определении.

Для построения калибровочного графика готовят стандартные растворы, содержащие 1, 2, 3 мкг/мл эпихлоргидрина, в 200 мл дистиллированной воды, вносят 1 мл стандартного раствора, при этом концентрация эпихлоргидрина в водном растворе составит соответственно 0,005; 0,010; 0,015 мг/л. Прибавляют 50 г бромистого калия, 1 мл бромистоводородной кислоты, выдерживают при комнатной температуре 30 мин. Дальнейшие операции проводят, как описано выше. На основании полученных данных строят калибровочный график зависимости пика от концентрации эпихлоргидрина в растворе.

Обработка результатов

Содержание эпихлоргидрина в анализируемом объеме (мг/л) находят либо по предварительно построенному графику, либо по формуле:

$$X = \frac{H}{K}, \text{ мг/л,}$$

где: Н - высота хроматографического пика, мм;

К - калибровочный коэффициент, рассчитанный для серия контрольных опытов на 5-6 анализов по формуле:

$$K = \frac{1}{n} * \left(\frac{H1}{C1} + \frac{H2}{C2} + \frac{Hn}{Cn} \right) \quad \frac{мм}{мг/л}$$

где: H_1 - высота пика в контрольном опыте, мм

C_1 - концентрация водного раствора эпихлоргидрина в контрольном опыте, мг/л.

33. Газо-хроматографическое определение продукта превращения эпихлоргидрина в модельной среде, имитирующей маринады, овощные и рыбные консервы.

Модельная среда, имитирующая маринады, овощные и рыбные консервы состоит из водного раствора, содержащего 0,5% уксусной кислоты и 2% поваренной соли.

При контакте лакированной консервной тары с этой средой в течение 24 часов при 20°С или при 100°С в течение 30 минут эпихлоргидрин полностью превращается в 1,3-дихлоргидрин глицерина. Поэтому нет необходимости проводить предварительную подготовку пробы для анализа. Анализ осуществляется по описанию предыдущей методики, начиная с экстракции эфиром, упаривания экстрактов и хроматографирования.

Ход определения

К 200 мл анализируемого раствора прибавляют 30 г хлористого натрия,

хорошо перемешивают и нейтрализуют 5%-ным раствором бикарбоната натрия до pH = 7. Дальнейший ход определения как описано выше в предыдущей методике.

Обработка результатов

Содержание дихлоргидрина глицерина в анализируемом объекте (мг/л) находят по предварительно построенному калибровочному графику, либо по формуле:

$$X = \frac{H}{K}, \text{ мг/л,}$$

где: Н - высота хроматографического пика дихлоргидрина глицерина, мм;

К - калибровочный коэффициент, рассчитанный для серия контрольных опытов на 5-6 анализов по формуле:

$$K = \frac{1}{n} * \left(\frac{H1}{C1} + \frac{H2}{C2} + \frac{Hn}{Cn} \right) \quad \frac{мм}{мг/л}$$

H_n - высота пика дихлоргидрина в контрольном опыте, мм;

C_n - концентрация раствора эпихлоргидрина в этом опыте, мг/л;

34. Методика газохроматографического определения фенола и эпихлоргидрина в модельных средах, имитирующих пищевые продукты.

Методика предназначена для определения микроколичеств фенола и эпихлоргидрина в модельных средах, имитирующих пищевые продукты.

Метод определения фенола и эпихлоргидрина основан на выделении фенола и эпихлоргидрина из модельных сред, имитирующих пищевые продукты (дистиллированной воды, 3%-ного раствора уксусной кислоты, 3%-ного раствора хлорида натрия, 2%-ного раствора винной кислоты, смеси 2%-ного раствора хлорида натрия и 2%-ного раствора уксусной кислоты, 1%-ного раствора молочной кислоты, 2%-ного раствора лимонной кислоты, 3%-ного раствора этилового спирта, 20 и 40%-ного раствора этилового спирта), экстракцией органическим растворителем и газохроматографическом определении фенола и эпихлоргидрина в экстракте методом абсолютной градуировки по площадям пиков.

Допустимое количество миграции из полимерных материалов в модельные среды составляет для фенола 0,05 мг/дм^3 для эпихлоргидрина 0,1 мг/дм^3 и 0,01 мг/дм^3 при испытаниях консервной тары для продуктов детского питания.

Нижний предел измерения для фенола и эпихлоргидрина составляет 0,005 мг/дм^3.

Интервал определяемых концентраций 0,005 - 0,2 мг/дм^3 (в этом же линейном диапазоне).

При содержании фенола и эпихлоргидрина более 0,2 мг/дм^3 проводится соответствующее разбавление анализируемых проб.

Время определения составляет 25 мин, включая подготовку проб.

Средства измерений

Газовый хроматограф типа "Цвет 500М" с пламенно ионизационным детек-

тором 5Е 1.550.168-01 ТО

Весы аналитические ВЛР-200, II класса, ГОСТ 24104-80Е;

Микрошприц типа МШ-10, ТУ 2-833-106;

Колба мерная вместимостью 100 $см^3$, ГОСТ 1770-74Е;

Пробирки вместимостью 15 $см^3$, п-2-15-14/23, ГОСТ 1770-74Е;

5 $см^3$, п-2-5-14/23, ГОСТ 1770-74Е;

Пипетки вместимостью 1,0 $см^3$, 1 -1 -2-1, ГОСТ 29227-91;

2,0 $см^3$, 1 -1 -2-2, ГОСТ 29227-91; 5,0 $см^3$, 1-1-2-5, ГОСТ 29227-91; 10 $см^3$, 1-1-2-10, ГОСТ 29227-91; 25,0 $см^3$, 1-1-2-25, ГОСТ 29227-91.

Вспомогательные устройства

Колонка капиллярная кварцевая DB FFAP длиной 60 м и внутренним диаметром 0,32 мм, толщина слоя жидкой фазы 1,0 мкм фирма Scientific.

Могут быть использованы и другие средства измерения, и вспомогательные устройства, по точности, не уступающие рекомендуемым в методике.

Реактивы и материалы

Гелий высокой чистоты ТУ 51-940-80;

Водород технический ГОСТ 3028-80;

Воздух сжатый ГОСТ 17433-80;

Фенол (99,5% основного вещества);

Эпихлоргидрин (99,9% основного вещества);

Этилацетат, х.ч. ГОСТ 22300-76;

Ацетон, х.ч. ТУ 6-09-1707-77;

Хлорид натрия ГОСТ 4233-77;

Хлорид алюминия ГОСТ 3759-75.

Метод измерения

Для определения фенола и эпихлоргидрина в средах, имитирующих пищевые продукты, используется метод газо-жидкостной хроматографии, основанный на детектировании фенола и эпихлоргидрина пламенно-ионизационным детектором.

Подготовка измерительной аппаратуры.

Включают хроматограф согласно инструкции по эксплуатации. Устанавливают рабочие режимы для термостата, колонок, испарителя и детектора. Проводят стабилизацию работы хроматографа на рабочих режимах в течение 30-40 мин. Условием стабильности является дрейф нулевого сигнала не превышающий 1-2% от шкалы регистрации сигнала при чувствительности, соответствующий минимально определяемой концентрации.

Приготовление растворов.

Приготовление основного стандартного раствора смеси фенола и эпихлоргидрина.

Готовят основной стандартный раствор № 1 фенола и эпихлоргидрина концентрацией 100 мкг/$см^3$. Для этого на часовом стекле взвешивают с точностью до ±0,0001 г 10 мг фенола. Фенол переносят через стеклянную воронку в мерную колбу на 100 $см^3$, смывая порциями ацетона. Колбу встряхивают до

полного растворения вещества взвешивают и вносят микрошприцом 10 мкл эпихлоргидрина и снова взвешивают. По разности результатов взвешивания устанавливают точную концентрацию эпихлоргидрина в растворе. Доводят раствор ацетоном до метки.

Раствор может храниться в холодильнике в колбе с притертой пробкой в течение месяца.

Приготовление рабочего стандартного раствора смеси фенола и эпихлоргидрина.

Готовят рабочий стандартный раствор фенола и эпихлоргидрина концентрацией 5 мкг/см^3.

Аликвотную часть (5,0 см^3) основного стандартного раствора переносят градуированной пипеткой вместимостью 5,0 см^3 в мерную колбу на 100 см^3 и доводят ацетоном до метки.

Раствор может храниться в холодильнике в течение двух недель.

Приготовление градуировочных растворов смеси фенола и эпихлоргидрина.

Для приготовления градуировочных растворов фенола и эпихлоргидрина в этилацетате с концентрацией 0,05; 0,15; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мкг/см^3 в мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят градуированными пипетками на 1, 2, 5, 10 и 25 см^3 аликвотные части рабочего стандартного раствора фенола и эпихлоргидрина в ацетоне соответственно 0,5; 1,5; 5,0, 10,0, 15,0 и 20см^3 и доводят до метки этилацетатом.

Растворы могут храниться в холодильнике в течение недели.

Установление времени удерживания фенола и эпихлоргидрина.

Для определения времени удерживания фенола и эпихлоргидрина 5 мкл рабочего стандартного раствора, хроматографируют не менее 5 раз. Вычисляют среднее арифметическое из величин времени удерживания фенола и эпихлоргидрина в пробах.

При анализе фенола и эпихлоргидрина в средах, имитирующих пищевые продукты, допустимое расхождение времен удерживания определяемых компонентов при хроматографировании двух параллельных проб не должно отличаться более чем на 2% от ранее установленных величин. Если время удерживания фенола и эпихлоргидрина отличается от зафиксированного, проверяют правильность установки температурных режимов программирования колонки и давления газа-носителя.

Условия хроматографирования:

Объем вводимой пробы - 5 мкл;

Давление газа-носителя гелия на входе в колонку 100 кРа;

Температура колонки	Программирование температуры от 50°С до 200°С со скоростью 30°С/мин
Температура испарителя	250°С
Температура детектора	280°С
Расход водорода через детектор	30 см^3/мин

Расход воздуха	300 $см^3$ /мин
Время удерживания: фенола	17,5 мин
эпихлоргидрина	6,9 мин

Установление градуировочной характеристики фенола.

Построение градуировочного графика.

Хроматографируют градуировочные растворы, начиная с самой низкой концентрации. По полученным хроматограммам измеряют площади пиков, соответствующих фенолу и эпихлоргидрина. Строят градуировочные графики, выражающие зависимость этих площадей (численные значения которых откладывают по оси Y) от концентрации соответствующих градуировочных растворов (численные значения откладывают по оси X).

При построении градуировочного графика используют не менее пяти серий градуировочных растворов, каждый раствор хроматографируют не менее двух раз и вычисляют среднее арифметическое определяемых площадей. В области анализа используемых градуировочных растворов график имеет линейный характер. Графики проходят через начало координат, либо имеют смещение по оси Y на ± 1 - 2 % от диапазона измерения по этой шкале.

Контроль градуировочного графика осуществляется по градуировочным растворам фенола и эпихлоргидрина. Для контроля должны применяться растворы с концентрацией определяемого компонента, входящей в диапазон измерений, но не повторяющие по значениям концентрации, по которым рассчитывали параметры градуировочной прямой. Допустимые расхождения между заданными и установленными по графику значениями концентраций, используемых для контроля градуировочных растворов не должны превышать для фенола 13,2 %, эпихлоргидрина - 14,0 %. В противном случае график подлежит повторной перепроверке и, при необходимости, новому расчету параметров градуировочной прямой. График подлежит обязательной проверке при замене партии реактивов и посуды, после ремонта оборудования, но не реже одного раза в месяц.

Для оперативного контроля градуировочного графика перед началом измерений используется 1-2 градуировочных раствора из диапазона измерений фенола и эпихлоргидрина. Полученные при хроматографировании значения Y не должны отклоняться от градуировочной прямой более чем на величину доверительной границы случайной составляющей погрешности градуировочного графика, которая составляет для фенола 6,3 %, эпихлоргидрина - 6,7 %.

Выполнение измерения содержания фенола и эпихлоргидрина.

10 $см^3$ каждой водной модельной среды помещают в пробирку с пришлифованной пробкой на 15 $см^3$, добавляют в раствор 3,5 г хлорида натрия, 1 $см^3$ этилацетата и смесь встряхивают в течение 3-5 минут. После разделения водной и органической фаз верхний слой этилацетата отделяют пастеровской пипеткой и помещают в пробирку с притертой пробкой на 5 $см^3$ или виалу на 1-2 $см^3$ и 5 мкл экстракта хроматографируют не менее 2 раз. Фенол и эпи-

хлоргидрина идентифицируют по времени удерживания, проводят расчет площади их пиков и по градуировочным графикам, построенным на анализе градуировочных растворов фенола и эпихлоргидрина, находят содержание фенола и эпихлоргидрина в этилацетатном экстракте.

Обработка результатов измерений

Содержание фенола и эпихлоргидрина в пробе (С) в мг/дм^3 рассчитывают по формуле:

$$C = K \frac{C_X * V_1}{V_2} \text{ мг/дм}^3,$$

где: C_x - содержание фенола и эпихлоргидрина в экстракте, мкг/см^3;

V_1 - объем этилацетата, взятого для экстракции, см^3;

V_2 - объем модельной среды, взятой для анализа, см^3;

К - коэффициент, соответствующий кратности разбавления модельной среды.

За результат анализа принимают среднее арифметическое определений концентрации фенола и эпихлоргидрина, найденной в двух параллельных пробах.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$$C = \overline{C} \pm \Delta, \quad \text{где} \quad \overline{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

C_1- концентрация фенола и эпихлоргидрина в первой пробе при анализе модельной среды; мг/дм^3;

C_2 - концентрация фенола и эпихлоргидрина во второй пробе при анализе модельной среды; мг/дм^3;

$\overline{C}$ - средняя концентрация фенола и эпихлоргидрина, найденная при анализе двух параллельных проб модельной среды.

Δ - суммарная погрешность методики.

Допустимые расхождения между результатами параллельных определений в модельных средах не должно превышать для фенола 27%, эпихлоргидрина -15%.

35. Определение формальдегида в водных вытяжках.

Метод основан на реакции взаимодействия формальдегида с 2,4- динитрофенилгидразином в кислой среде, экстракции образовавшегося 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида толуолом и хроматографировании толуольного экстракта на приборе с детектором по электронному захвату или детектором постоянной скорости рекомбинации. Чувствительность метода 0,02 мг/л. Погрешность определения составляет ±14%. Диапазон определяемых без разбавления пробы концентрации формальдегида от 0,02 до 0,5 мкг/мл.

Определению формальдегида не мешают углеводороды, спирты, альдегиды, фенол и др.

Аппаратура, материалы, реактивы

Хроматограф с детектором по электронному захвату или постоянной ско-

рости рекомбинации.

Колонка стеклянная (100 х 0,4 см)

Пробирки с пришлифованной пробкой на 5 мл, ГОСТ 10515-75.

Пипетки, вместимостью 1,5, 10 мл, ГОСТ 20292-74.

Бюретки, ГОСТ 20292-74.

Колбы мерные, вместимостью 50 и 100 мл, ГОСТ 1770-74.

Колбы конические плоскодонные с пришлифованной пробкой на 250 мл, ТУ 38-40554-76.

Микрошприц МШ-10, ТУ 2.833-106.

Линейка измерительная.

Испаритель ротационный.

Формалин, ГОСТ 1625-75.

Соляная кослота, х.ч, ГОСТ 3118-77.

2,4-динитрофенилгидразин, хч, ТУ 6-09-2394-77.

Йод, стандарт-титр 0,1 н, ТУ 6-09-2540-87.

Натрия тиосульфат, стандарт-титр 0,1 н, 6-09-2540-87.

Натрия гидроксид, х.ч, ГОСТ 4328-77.

Крахмал растворимый (амилодекстрин), чистый, ГОСТ 10163-76.

Силиковый каучук СКТФВ-803 или Е-301 для хроматографии.

Хроматон N-AW (0,2-0,25).

Гексан, чистый, ТУ 6-09-3375-78.

Толуол, ч.д.а., ГОСТ 5789-78.

Азот особочистый, МРТУ 6.027.376-65 в баллоне с редуктором.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Подготовка к анализу

Основной стандартный раствор готовят из 1%-ного раствора формальдегида, полученного путем разбавления 40%-ного раствора формалина. В 1%-ном растворе формалина титрованием определяют точное содержание формальдегида.

В колбу вместимостью 200 мл наливают 1 мл 1%-ного раствора формалина, добавляют 10-15 мл воды, 10 мл 0,1 н раствора йода и по каплям 20%-ный раствор едкого натра до получения устойчивой светло-желтой окраски, закрывают колбу пробкой и оставляют на 10 минут. Затем подкисляют 5 мл 10%-ного раствора соляной кислоты, оставляют на 10 мин в темноте и титруют 0,1н раствором тиосульфата натрия. Когда раствор станет бледно желтым, прибавляют несколько капель 0,5%-ного раствора крахмала. Предварительно устанавливают количество тиосульфата, расходуемого на титрование 10 мл 0,1 н раствора йода. По разности между количеством тиосульфата, израсходованного на контрольное титрование, и избытком йода, не вошедшим в реакцию с формальдегидом, устанавливают количество йода, израсходованного на окисление формальдегида; 1 мл 0,1 н раствора йода соответствует 1,5 мг формальдегида.

Приготовление рабочих стандартных растворов формальдегида

Стандартный раствор № 1, содержащий 100 мкг/мл формальдегида, говорят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора дистиллированной водой.

Основной стандартный раствор и стандартный раствор № 1 хранят в склянках с притертой пробкой из темного стекла при температуре + 3-5°С Время хранения основного стандартного раствора - 6 месяцев, стандартного раствора № 1 - 7 суток.

Стандартный раствор № 2, содержащий 1 мкг/мл формальдегида, готовят в день анализа разбавлением раствора № 1 в 100 раз дистиллированной водой.

Стандартный раствор № 3, содержащий 0,1 мкг/мл формальдегида, готовят в день анализа разбавлением раствора № 2 в 10 раз дистиллированной водой.

Приготовление раствора крахмала в воде.

0,5 г крахмала (амилодекстрин) растворяют при кипячении в 100 мл дистиллированной воды. При необходимости раствор фильтруют. Раствор готовят в день употребления.

Приготовление 10% (по объему) раствора соляной кислоты: 100 мл 36%-ной соляной кислоты разбавляют водой до 360 мл.

Приговление 2 н соляной кислоты.

170,6 мл 36% (d = 1,18) соляной кислоты разбавляют до 1 л дистиллированной водой.

Приготовление 0,1 н раствора йода.

Готовят из фиксанала.

Приготовление 0,1 н раствора тиосульфата.

Готовят из фиксанала.

Приготовление 20%-ного раствора едкого натра.

20 г едкого натра растворяют в 80 мл дистиллированной воды.

Приготовление 0,02%-ного раствора 2,4-динитрофенилгидразона в соляной кислоте.

0,02 г 2,4-динитрофенилгидразона растворяют в 100 мл 2 н HC1 при интенсивном перемешивании.

Приготовление насадки для колонки.

Взвешивают 6 г хроматона N-AW (0,2-0,25мм) и 0,3 г силиконового каучука СКТФВ-803 или Е-301. Взвешенный СКТФВ-803 (Е-301) растворяют в таком количестве гексана, чтобы объем жидкости был больше объема хроматона. К хроматону N-AW в круглодонной колбе прибавляют растворенный в гексане СКТФВ-803 (Е-301). Стакан ополаскивают гексаном и жидкость тоже переносят в колбу. Смесь оставляют на три часа при периодическом перемешивании. По истечению указанного времени гексан удаляют на ротационном испарителе.

Приготовление колонки.

Стеклянную колонку (100х0,4мм) заполняют под вакуумом хроматоном N-AW с 5% СКТФВ-803 (Е-301), кондиционируют при 200°С в течение 20 часов в токе азота.

Условия анализа.

Колонка стеклянная хроматографическая (100 х 0,4 см).

Насадка: хроматон N-AW с 5% СКТФВ-803 или Е-301.

Температура колонки	190°С
Температура испарителя	250°С
Температура детектора	200°С
Скорость потока газа-носителя	90-120 мл/мин
Скорость диаграмной ленты	600 мм/час
Объем вводимой пробы	2 мкл

Количественный анализ проводят методом абсолютной калибровки по высотам пиков.

Проведение анализа. К 1 мл исследуемой водной вытяжки или модельной среды в пробирке вместимостью 5 мл с пришлифованной пробкой прибавляют 1 мл 0,02% раствора 2,4-динитрофенилгидразона в 2 н соляной кислоте и 1 мл толуола. Смесь интенсивно встряхивают в течение 0,5 часа на электровстряхивателе или вручную.

После разделения слоев 2 мкл толуольного слоя через самоуплотняющуюся мембрану вводят в испаритель хроматографа.

Приготовление шкалы стандартных растворов. Для приготовления градуировочного графика используют стандартные растворы № 3 и № 2, из которых в пробирках на 5 мл с пришлифованными пробирками готовят шкалу стандартов с концентрацией 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мкг/мл формальдегида. Растворы обрабатывают аналогично пробам. В качестве контрольного раствора во всех случаях используют дистиллированную воду, 1 мл которой обрабатывают аналогично пробам.

Построение градуировочного графика. 2 мкл каждого градуировочного раствора в испаритель хроматографа не менее трех раз, Проводят хроматографирование. На основании полученных данных строят графическую зависимость высоты пика (после вычета контроля) от содержания формальдегида в пробе (мкг). Градуировочный график линеен при содержании формальдегида от 0,02 до 0,5 мкг в анализируемом объеме раствора.

Расчет результатов анализа

Концентрацию формальдегида в исследуемой воде, водной вытяжке или модельной среде (Х) в мкг/мл (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a}{V}$$

где: а - содержание формальдегида а анализируемом объеме раствора, найденное по градуировочному графику, мкг;

V - объем исследуемого раствора, взятый для анализа, мл.

Приложение 1
к Инструкции 2.3.3.10-15-89-2005
«Санитарно-гигиеническая оценка
лакированной консервной тары»

Наименование модельных сред, отражающих основные свойства консервов и режимы их стерилизации

Наименование консервов	Модельная среда	Температура / длительность стерилизации
1. Мясные:		
а) мясо натуральное, паштеты, пюре мясное	Вода	120/60
б) мясо маринованное, мясо с овощами	Вода, 0,5% раствор (далее – р-р) уксусной кислоты (далее - к-ты) +2% р-р NaCl	120/60
2. Рыбные:		
а) рыба в собственном соку, рыба в масле	Вода	120/60
б) рыба в томатном соусе, рыба с овощами	Вода, 0,5% р-р уксусной к-ты+2% р-р NaCl	120/60
3. Овощные		
а) салаты, овощные закуски	Вода, 0,5% р-р уксусной к-ты +2% р-р NaCl	120/30
б)икра	Вода, 0,5% р-р уксусной к-ты +2% р-р NaCl	120/45
в) пюре, зеленый горошек	Вода	120/30
4. Маринады		
а) овощные соусы, паста	Вода, 0,5% р-р уксусной к-ты +2% р-р NaCl	100/20
б) плодово-ягодные	Вода, 0,5% р-р лимонной к-ты	100/20
5. Соки		
а) с сахаром, без сахара, фруктовые компоты	Вода, 0,5% р-р лимонной к-ты	100/20
б) концентрированные экстракты	Вода, 1 % р-р лимонной к-ты	100/20
6. 1-е и 2-е блюда	Вода, 0,5% р-р уксусной к-ты +2% р-р NaCl	100/60
7. Молочные	Вода, 0,1 % р-р молочной к-ты	100/60
8. Безалкогольные напитки	Вода, 0,5% р-р лимонной к-ты	100/20
Пиво	Вода, 0,5% р-р лимонной к-ты, 3% р-р этилового спирта	100/20

Приложение 2
к Инструкции 2.3.3.10-15-89-2005
«Санитарно-гигиеническая оценка лакированной консервной тары»

ДЕГУСТАЦИОННЫЙ ЛИСТ

Фамилия, имя, отчество _____

Дата проведения анализа _____

№№ растворов, не отличающихся от контрольного
по запаху _____ по привкусу _____

№№ растворов, отличающихся от контрольного
по запаху _____ по привкусу _____

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

№№ растворов	Запах в баллах	Привкус в баллах
1.		
2.		
3.		

Подпись

Приложение 3
к Инструкции 2.3.3.10-15-89-2005
«Санитарно-гигиеническая оценка лакированной консервной тары»

Характеристика интенсивности запаха и привкуса

Описательные определения	Интенсивность обнаружения дегустатором	Интенсивность в баллах
Отсутствие ощутимого запаха и привкуса	никакого	0
Запах и привкус не поддающийся обнаружению потребителем, но обнаруживаемый в лаборатории опытным исследователем	едва уловимый очень слабый	1
Запах и привкус, не привлекающий внимание потребителя, но такой, который можно заметить, если указать на него	слабый	2
Запах и привкус легко обнаруживаемый и могущий вызывать неодобрительный отзыв	заметный	3
Запах и привкус, обращающий на себя внимание и вызывающий отрицательный отзыв	отчетливый	4
Запах и привкус настолько сильный, что вызывает неприятное ощущение	резкий очень сильный	5

Приложение 4
к Инструкции 2.3.3.10-15-89-2005 «Санитарно-гигиеническая оценка лакированной консервной тары»

Условия газо-хроматографического анализа ХВчГ

Характеристика хроматографической колонки	Т колонки	Т испарителя	Т детектора	Скорость прохождения азота через колонку, мл/мин	Время удержания	Число теоретических тарелок	Высота эквивалентная теоретической тарелке, мм
200 х 0,3 см карбовалекс 20 М 15% на хроматоне-N AW (0,125-0,160)	160	180	210	100	9'52"	710	2,7
200 х 0,3 см полиэтилен-гликоль-дипинат 10% на хромосорбе W (0,147-0,174)	140	160	190	120	8'20"	576	3,5

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
Глава 1 Область применения	3
Глава 2 Гигиенические требования к лакированной консервной таре	3
Глава 3 Порядок представления образцов для проведения гигиенических исследований	4
Глава 4 Подготовка образцов к исследованию	4
Глава 5 Порядок и объем проведения исследований	4
Глава 6 Санитарно-химические исследования модельных сред	5
Глава 7 Оценка полученных результатов и выдача заключения	6
Глава 8 Методы определения химических веществ	6
Приложение 1 Наименование модельных сред, отражающих основные свойства консервов и режимы их стерилизации	26
Приложение 2 Дегустационный лист	27
Приложение 3 Характеристика интенсивности запаха и привкуса	28
Приложение 4 Условия газо-хроматографического анализа ХВчГ	29

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. Настоящая Инструкция 2.3.3.10-15-89-2005 «Санитарно-гигиеническая оценка лакированной консервной тары» подготовлена ГУ «Республиканский научно-практический центр гигиены» Министерства здравоохранения Республики Беларусь (Цыганков В.Г., Бондарук А.М., Новицкий В.Ф.)

2. Утверждена постановлением Главного государственного санитарного врача Республики Беларусь от 26 декабря 2005 г., № 251.

3. Введена взамен Методических указаний по гигиенической оценке лакированной консервной тары № 1736-77, утвержденных заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 05 июля 1977 г. (дополнение к Инструкции по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами № 880-71, утвержденной заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 02 февраля 1971 г.); Методических указаний по гигиенической оценке лакированной консервной тары № 4395-87, утвержденных заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 30 июня 1987 г.

gost.e-ecolog.ru