МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

СОГЛАСОВАНО

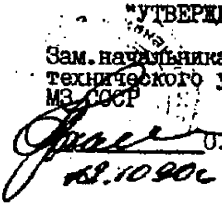
Генеральный директор
НПО "Экран"



Г.И.Леонов

"УТВЕРЖДАЮ"

Зам.начальника Главного
технического управления
МЗ СССР



О.Б.Архангельский

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по санитарно-химическому исследованию детских латексных сосок и баллончиков сосок-пустышек

Москва – 1990

gost.e-ecolog.ru

Методические указания подготовлены Научно-исследовательским институтом резиновых и латексных изделий Минхимнефтепрома, под редакцией зам.директора по научной работе д.т.н. Д.П.Трофимович сотрудниками химико-аналитической лаборатории (зав.лаб. д.х.н. Ю.Г.Чикишев, н.с. Е.А.Кузнецова, н.с. Б.Е.Гадас), технологической лабораторией (к.т.н. Б.А.Майзелис, к.т.н. Н.А.Элькиной), токсикологической лабораторией (зав.лаб. д.м.н. Н.И.Шумская), а так же сотрудниками института гигиены и профилактики заболеваний среди детей и подростков ВНИЦПМ Минздрава СССР (зав.лаб., д.м.н. Кайсина О.В.)

Методические указания предназначены для осуществления предварительной химической оценки вновь разрабатываемых латексных сосок с целью получения разрешения Минздрава СССР и для контроля выпускаемых латексных сосок на заводах отрасли.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

ВВЕДЕНИЕ . . . . . .
I. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ . . . . . .
2. ТЕКУЩИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ САНИТАРНЫЙ НАДЗОР . . . . .
3. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ . . . . . .
3.I. Подготовка образца к испытанию . . . . . .
3.2. Условия санитарно-химического испытания . . .
4. МЕТОДЫ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ . . . . . .
4.I. Органолептические исследования латексных сосок и вытяжек из них . . . . . .
4.I.I. Выбор дегустаторов . . . . . .
4.I.2. Органолептические исследования образцов сосок . . . . . .
4.I.3. Органолептические исследования вытяжек из сосок . . . . . .
5. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫТЯЖЕК ИЗ ОБРАЗЦОВ ЛАТЕКСНЫХ СОСОК . . . . . .
5.I. Интегральные методы исследования . . . . . .
5.I.I. Определение перманганатной окисляемости водной вытяжки . . . . . .
5.I.2. Изменение величины pH вытяжки . . . . .
6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ИЗ СОСОК . . . . . .
6.I. Определение антиоксиданта агидола-2 . . . . . .
6.2. Фотометрическое определение цинка с родамином
6.3. Определение цинка методом ТСХ . . . . . .
6.4. Определение свинца . . . . . .
6.5. Определение мышьяка методами Гутцайта . . . . .
6.6. Газохроматографическое определение N -нитрозоаминов в латексных сосках и баллончиках сосок-пустышек
ПРИЛОЖЕНИЯ: I. Допустимые количества миграции (ДКМ) химических веществ из сосок или пустышек
2. Форма бланка проведенного химического анализа . . . . . .
3. Образец дегустационной карты . . . . . .

В В Е Д Е Н И Е

В 1974 году впервые были разработаны "Методические указания по санитарно-химическому исследованию детских резиновых и латексных сосок и пустышек", утвержденные МЗ СССР 11.11.1974г.

За период 1974-1990г.г. получены новые данные по обоснованию методических подходов при изучении санитарно-химических и токсикологических испытаний сосок. Химические методы определения отдельных ингредиентов в вытяжке аттестованы метрологической службой. При разработке рецептуры на основе латексов наряду с исходными продуктами необходимо определять в вытяжках продукты их превращения - (нитрозосоединения, амины и др.).

В разработанных "Методических указаниях" уточнены некоторые условия проведения санитарно-химических испытаний и характеристика органолептических свойств изделий. Регламентированы нормы миграции отдельных соединений в вытяжках из сосок.

Новый вариант "Методических указаний" позволяет приблизить санитарно-химическую оценку детских молочных сосок и баллончиков сосок-пустышек к реальным условиям эксплуатации.

I. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

I.I. Детские молочные соски и баллончики сосок-пустышек должны обладать высокой химической стабильностью и биологической инертностью.

1.2. Рецепт латексной смеси для изготовления детских сосок молочных и баллончиков сосок-пустышек может быть использован после получения токсикологического заключения ВНИИМИТ НПО "Экран" Минздрава СССР.

I.3. При изменении состава латексной смеси требуется заново получение токсикологического заключения ВНИИМИТ НПО "Экран" Минздрава СССР.

I.4. Образцы молочных сосок или баллончиков сосок-пустышек должны иметь однородную гладкую, сухую, нелипкую внутреннюю и внешнюю поверхность.

I.5. При одорометрической оценке интенсивности запаха сосок выше двух баллов (таблица 4.I), изделия бракуются без проведения дальнейших испытаний.

I.6. Образцы изделий не должны вызывать изменения органолептических свойств, соприкасающихся с ними пищевых продуктов или модельных сред. При оценке запаха и привкуса среды выше одного балла (таблица 4.2), изделия бракуются без проведения дальнейших испытаний.

I.7. Соски или пустышки не должны выделять в контактирующие жидкие среды (модельные среды) химические вещества в количествах, превышающих допустимые уровни миграции (ДКМ). Список ДКМ прилагается (приложение I).

2. ТЕКУЩИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ САНИТАРНЫЙ НАДЗОР

2.I. Текущий Государственный санитарный надзор осуществляется с целью контроля за соблюдением предприятиями утвержденных рецептов и технологических режимов при производстве детских сосок.

2.2. При осуществлении текущего санитарного надзора контролируется наличие нормативно-технической документации на сырье и

изделия - ГОСТ, ТУ, ОСТ, технологический регламент, рецептурная карта с разрешенной рецептурой на изделие.

2.3.Каждая партия, выпускаемая заводом, должна иметь сопроводительный документ (завод-изготовитель, дату выпуска; номер партии и соответствующий нормативно-технический документ, ГОСТ, ТУ и др.).

2.4. В каждую упаковку должна быть вложена инструкция, по применению в которой доводится до сведения потребителя предварительная обработка изделия перед употреблением.

2.5. НИИР (по договоренности с предприятием-изготовителем) не реже одного раза в полугодие проводить испытания образцов изделий, отобранных на производстве на соответствие их требованиям по санитарно-химическим показателям и содержанию нитрозоаминов, изложенным в "Методических указаниях". Результаты испытаний направляются во ВНИИМИТ НПО "Экран" МЗ СССР и доводятся до сведения руководителя предприятия не позднее 15 дней с момента проведения испытаний.

2.6. Для исследования отбирают образцы сосок в количестве 0,02% от партии, но не менее 25 шт. Образцы,взятые для испытаний, предприятию не возвращаются.

2.7. К образцам сосок должны быть приложены следующие сведения, выданные службой главного инженера предприятия:

- подробная рецептура в массовых соотношениях ингредиентов с указанием для них ГОСТ,ОСТ,ТУ и др.
- способ изготовления ,технологические режимы
- дату изготовления
- номер партии

2.8. Санитарно-химические исследования сосок и пустышек проводятся предприятиями-изготовителями выборочно, но не реже одного раза в месяц. Результаты фиксируются в виде протокола (приложение 2).

3. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1.Подготовка образца к исследованию

3.1.1. Образцы перед исследованием промывают проточной водопроводной водой в течение 10 минут. Ополаскивают дистиллированной водой.

3.I.2. После промывки соски кипятят в дистиллированной воде в течение I5 минут с момента закипания. Соски должны быть залиты водой полностью, следить за тем, чтобы они не всплывали на поверхность.

3.I.3. После кипячения образцы извлекают и ополаскивают дистиллированной водой.

3.2. Условия санитарно-химических исследований

3.2.I. Модельная среда

3.2.I.I. Обязательной модельной средой при проведении органолептических и санитарно-химических исследований является дистиллированная вода.

3.2.I.2. В дополнение к дистиллированной воде при определении миграции из сосок отдельных химических соединений в качестве модельных сред используют раствор хлористого натрия 0,85%:

а) слабо подщелоченного – на I00 $см^3$ раствора добавляют 4 капли 0,1н раствора едкого натрия;

б) слабо подкисленный – на I00 $см^3$ раствора добавляют I каплю молочной кислоты (pH – 3,6 ÷ 4,0).

3.2.2. Температура дистиллированной воды и других модельных сред при заливе сосок и в течение всего периода настаивания должна быть равной 35°С (в термостате).

3.2.3. Вытяжки из сосок и пустышек готовят в течение 24 час. при соотношении площади поверхности изделия ($см^2$) к объему модельной среды ($см^3$) 1:1. Общий объем приготовленной вытяжки должен быть не менее 300 $см^3$.

3.2.3. Исследуемые образцы, предварительно обработанные (см. п.3.I) помещают в стеклянный сосуд с притертой пробкой или плотно закрывающейся стеклянной пластинкой и заливают модельной средой соответствующей температуры. Поверхность изделия со всех сторон должна соприкасаться с жидкостью.

3.2.4. В течение всего времени настаивания вытяжку следует периодически перемешивать.

3.2.5. Параллельно с вытяжкой из образцов в аналогичных условиях готовят контрольную пробу (модельная среда без сосок).

4. МЕТОДЫ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

4.I. Органолептические исследования латексных сосок и вытяжек из них.

4.I.I. Выбор дегустаторов

Для проведения органолептических испытаний привлекают лиц, которые могут четко различать запах, вкус и привкус образцов. Дегустаторов должно быть не менее 5 человек. Каждый дегустатор записывает результаты оценки в индивидуальную карту и подписывает ее (приложение 3).

Отбор дегустаторов проводится на основании их способности определять вкус следующих растворов в концентрации г на I00 см^3:

– сладкий – сахароза	0,8
– соленый – хлористый натрий	0,25
– кислый – лимонная или винная кислота	0,03
	0,0I8
– горький – кофеин или хинин (хлоргидрат)	0,002

и запах:

– уксусная кислота	0,09
– хлороформ	0,05
– водный раствор этилацетата	0,007

Для дегустации пригодны лица, четко различающие указанные эталоны.

4.I.2. Органолептические исследования образцов сосок

При органолептическом исследовании образцов отмечают: характер поверхности (сухая, липкая, гладкая, наличие трещин и т.д.); характер запаха (например: запах ароматический, фенольный и т.д.).

Целью органолептических исследований является обнаружение постороннего запаха, создаваемого химическими веществами, выделяющимися из исследуемого материала.

Оценка интенсивности запаха проводится по 5-ти бальной шкале.

Таблица 4.I

Критерий оценки запаха образцов

Количественная оценка запаха (в баллах)	Характеристика запаха
0	Не отмечается ни одним из дегустаторов
I	Едва заметный. Обнаруживается наиболее чувствительными лицами
2	Слабый, характерный для пленок из натурального латекса, не привлекающий особого внимания, но обнаруживаемый, если указать на него
3	Отчетливый, легко обнаруживаемый дегустатором
4	Обращающий на себя внимание и вызывающий отрицательный отзыв
5	Настолько сильно, что вызывает неприятные ощущения

4.I.3. Органолептические исследования вытяжек из сосок

Вытяжки готовят по п. 3.2 на дистиллированной воде.

При органолептическом исследовании вытяжки отличают:

- характер привкуса характеризуется словами, горьковатый; щиплящий, нефтепродуктов, посторонний неопределенный.

Интенсивность привкуса выражают словами, слабый, ясновыраженный, сильный;

- мутность вытяжек характеризуют описательно: слабая опалесценция, заметная опалесценция, сильная опалесценция, слабая муть, сильная муть;
- осадок характеризуют по его величине: незначительный, большой. Кроме того, отмечают его свойства: кристаллический, аморфный и т.п. отмечают цвет осадка: белый, серый, бурый и т.п..

4.1.3.1. Запах и его интенсивность определяют сразу же после окончания экспозиции во всех вытяжках из исследуемого образца путем закрытой дегустации.

4.1.3.2. Привкус вытяжки из исследуемого образца определяют при комнатной температуре и при температуре около 40°С по сравнению с контролем методом закрытой дегустации, аналогичным при определении запаха.

4.1.3.3. Для исследования запаха и привкуса вытяжек в четыре колбы с притертыми пробками вместимостью до 100 см^3 вносят: в три колбы по 50 см^3 исследуемой пробы. Предварительно каждому дегустатору предлагают открыто ознакомиться с запахом контрольного раствора. Для этого одну из 3-х колбочек с контрольным раствором тщательно взбалтывают, открывают пробку и предлагают слегка втянуть в нос воздух из колбы у самого горлышка. После этого проводят закрытую дегустацию растворов в оставшихся трех колбочках, чтобы выявить наличие запаха исследуемой пробы.

4.1.3.4. Для определения привкуса набирают в рот 5-10 см^3 заведомо известной контрольной пробы, держат во рту несколько секунд, а затем сплевывают. Точно также поступают с остальными растворами.

4.I.3.5. В соответствии с табл. 4.2 оценивают интенсивность запаха и привкуса вытяжек из сосок или пустышек. Из всех полученных результатов определения интенсивности запаха и привкуса выводят среднее арифметическое значение, выраженное целым числом и его десятыми долями. Образец считается удовлетворительным, если интенсивность запаха образца (табл. 4.I) не превышает двух баллов, а интенсивность запаха и привкуса вытяжек (табл. 4.2) - не более одного балла.

Таблица 4.2

Критерии оценки органолептических свойств вытяжек из сосок и пустышек

Интенсивность измерений (в баллах)	Степень органолептических изменений (запах, привкус)	Выявление органолептических изменений
0	Запах и привкус отсутствует	Различия не обнаружено ни одним дегустатором
I	Слабый запах специфичный для пленок из натурального латекса. Различия между опытными образцами незначительны	Различия обнаружены 50% дегустаторов
2	Заметный запах или привкус	Различия, легко определяемые всеми дегустаторами
3	Сильный запах или привкус	Изменения явно заметны и вызывают отрицательный отзыв у всех испытуемых

5. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫТЯЖЕК ИЗ ОБРАЗЦОВ ЛАТЕКСНЫХ СОСОК

Для анализа используются реактивы квалификации "Оч", "ч.д.а", "х.ч". Подготовка образцов к исследованию и приготовление вытяжек

проводят согласно п.п. 3.2.1.

5.I. Интегральные методы исследования

К интегральным показателям относятся определение величины pH, окисляемости. Эти показатели дают возможность оценивать общее количество мигрирующих веществ из сосок.

Приборы и посуда

I. Потенциометр pH-340 и др. марка со стеклянными электродами, с погрешностью измерения не более 0,I pH.
2. Сушильный шкаф лабораторный по ГОСТ 7365-65.
3. Весы аналитические типа ВЛА-200 по ГОСТ 24I04-80Е и др.
4. Горелки газовые, лабораторные или электроплитки
5. Стаканы стеклянные по ГОСТ I0394-72, вместимостью I00-350 $см^3$
6. Холодильник Либиха по ГОСТ 25336-82Е
7. Бюретки по ГОСТ 20292-74, вместимостью 25 $см^3$ с притертым краном
8. Колбы измерительные по ГОСТ I770-74, вместимостью 25-I000 $см^3$
9. Стекла часовые
I0. Пипетки мерные по ГОСТ I770-74 вместимостью 5-I00 $см^3$

5.I.I. Определение перманганатной окисляемости водной вытяжки

Необходимые реактивы

I. Калий марганцевокислый по ГОСТ 4527-7I, 0,IH раствор; 0,0IH раствор - реактив "а" (готовят в день проведения анализа из 0,IH раствора).

2. Щавелевая кислота[x] по ГОСТ 5873-68, перекристаллизованная, 0,1Н раствор; 0,01Н раствор-реактив "б" (готовят в день проведения анализа из 0,1Н раствора).

3. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, в разведении 1:3 по объему (реактив "в").

Проверка серной кислоты для проведения анализа

Исходную химически чистую серную кислоту предварительно проверяют на наличие восстанавливающих веществ. С этой целью проводят следующую пробу: в химический стакан или колбу из бесцветного стекла вместимостью 150 $см^3$ наливают 60 $см^3$ дистиллированной воды, 20 $см^3$ испытуемой концентрированной серной кислоты и 5 $см^3$ 0,01Н раствора перманганата калия.

Параллельно ставят контрольную пробу - 60 $см^3$ дистиллированной воды, 20 $см^3$ испытуемой концентрированной серной кислоты. Затем в течение 5 минут ведут наблюдение за окраской жидкости в первой пробе при сравнении ее с контрольной пробой. Розовая окраска в первой колбе должна сохраняться не менее 5 минут. Исследуемая серная кислота непригодна для определения окисляемости, если окраска исчезает раньше.

4. Вода дистиллированная, по ГОСТ 6709-72.

---

x) Для более длительной сохранности 0,1Н раствора щавелевой кислоты рекомендуется при приготовлении его (перед доведением раствора в мерной колбе до метки) добавить 0,1Н раствора серной кислоты из расчета 20 $см^3$ 0,1Н раствора серной кислоты на 1 $дм^3$ 0,1Н раствора щавелевой кислоты.

5.I.I.I. Метод измерения

Для определения окисляемости всегда берут 100 см^3 жидкости. Вначале проводят определение окисляемости в "холостой" пробе на проверку титра 0,0IH раствора перманганата калия. Затем определяют окисляемость испытуемой вытяжки.

В колбу при помощи пипетки наливают 100 см^3 "холостой" пробы и 5 см^3 серной кислоты (реактив "в"), опускают капилляры для равномерного кипения, колбу закрывают часовым стеклом, ставят на сетку и содержимое ее нагревают с таким расчетом, чтобы до момента закипания прошло около 7 минут. Отмечают момент закипания. Колбу снимают с огня и в кипящую жидкость из бюретки быстро приливают I5 см^3 0,0IH раствора перманганата калия (реактив "а"). Затем колбу вновь ставят на сетку, соединяют с холодильником и кипятят ровно I5 минут, считая с отмеченного момента первоначального закипания. При этом нужно следить, чтобы кипение было равномерным, спокойным. По истечении I5 минут колбу снимают с огня, в нее из бюретки при помешивании быстро приливают I5 см^3 0,0IH раствора щавелевой кислоты (реактив "б"), избыток которой тот час же оттитровывают перманганатом (реактив "а"). Необходимо подчеркнуть, что титровать перманганатом можно только обесцветившуюся жидкость. При титровании избытка щавелевой кислоты в "холостой" пробе должно затрачиваться не более I см^3 0,0IH раствора перманганата калия. Большее количество перманганата указывает на недостаточную чистоту дистиллированной воды. В этом случае определение следует прекратить и приготовить вытяжку и контроль на свежей порции дистиллированной воды.

Определение окисляемости испытуемой вытяжки проводят так же, как и "холостой" пробы. В случае необходимости вытяжку берут в разведении: определенное количество вытяжки (I0,20, 50 см^3 и т.д.) доводят до 100 см^3 при помощи "холостой" пробы. Рекомендуется начинать определение с 50 см^3 вытяжки + 50 см^3 "холостой" пробы. Если при кипении в течение 8-I0 минут (считая с момента первоначального закипания) цвет жидкости не изменяется и она остается прозрачной, следует поставить определение с большим количеством вытяжки. В случае же сильного помутнения и побурения или обесцве-

чивания жидкости определение ставят с меньшим количеством жидкости[x)].

Количество вытяжки, взятое для определения должно в конечном счете быть таково, чтобы на титрование избытка щавелевой кислоты в испытуемой пробе пошло перманганата в 3-3,5 раза больше, чем в "холостой" пробе.

Определение следует проводить не менее, чем в двух параллельных пробах (из одной и той же вытяжки или "холостой" пробы). Расхождение между параллельными пробами не должно превышать 0,I $см^3$ 0,0IH раствора перманганата калия.

Пример: на титрование избытка щавелевой кислоты в испытуемой пробе (50 $см^3$ вытяжки + 50 $см^3$ "холостой" пробы) пошло 4 $см^3$ раствора перманганата калия, на титрование "холостой" пробы - 0,8 $см^3$ перманганата калия.

Нужно взять такое количество вытяжки, чтобы на титрование избытка щавелевой кислоты в нем пошло 2,4-2,8 $см^3$ 0,0IH раствора перманганата калия. Составляем пропорцию:

50 $см^3$ - 4,0 $см^3$ 0,0IH раствора
X $см^3$ -2,4 $см^3$ 0,0IH раствора
X = 30 $см^3$

Значит для определения нужно взять около 30 $см^3$ испытуемой вытяжки (соответственно доводя объем жидкости до I00 $см^3$ при помощи "холостой" пробы).

5.I.I.2. Обработка результатов измерения

Окисляемость (x) выражают в миллиграммах кислорода, затрачен-

x)Рекомендуется во всех случаях проводить определение в 50 $см^3$ вытяжки до конца для того, чтобы ориентировочно рассчитать количество вытяжки, которое нужно взять для определения.

ного на окисление, в пересчете на 100 $см^2$ общей поверхности резины, контактирующей с раствором и вычисляют по следующей формуле:

$$X = \frac{(а - б) \cdot К \cdot В \cdot 100 \cdot 0,08}{г \cdot д}$$, где

а – количество 0,01Н раствора перманганата калия, пошедшего на титрование избытка щавелевой кислоты в испытуемой пробе, $см^3$;

б – количество 0,01Н раствора перманганата калия, пошедшего на титрование избытка щавелевой кислоты в "холостой" пробе, $см^3$;

К – коэффициент поправки для 0,01Н раствора перманганата калия;

В – общий объем испытуемой вытяжки, $см^3$;

г – объем взятой для определения пробы испытуемой жидкости, $см^3$;

д – общая поверхность определяемого образца, взятого для приготовления вытяжки, $см^2$;

0,08 – количество миллиграмм кислорода соответствующего 1 $см^3$ 0,01Н раствора перманганата калия.

5.1.1.3. Результаты метрологической аттестации методики:

1. Два результата определения считаются приемлемыми (с доверительной вероятностью 0,95), если расхождение между значениями "а" в этих определениях не превышает 0,1 $см^3$, и расхождение между значениями "б" также не превышает 0,1 $см^3$.

2. За результат испытаний принимают среднее арифметическое значение двух приемлемых результатов определения и округляют до единицы второго десятичного разряда после запятой.

3. Два результата испытаний, полученные на пробах сосок одной партии в разных лабораториях, считают приемлемыми (с доверительной вероятностью 0,95), если расхождение между ними не превышает 0,5 мг $О_2$/100 $см^2$.

5.1.2. Изменение величины pH вытяжки

Величина pH характеризует кислотность или основность вытяжки

из резины или из изделий. Величину pH измеряют потенциометрически.

Допускается изменение pH вытяжки не более ±I,0 по отношению к pH "холостой" пробы.

Необходимые реактивы

I. Вода дистиллированная, не содержащая углекислоты, по ГОСТ 4517-75. Воду следует предохранять от щелочных и кислых паров.

2. Кислота соляная по ГОСТ 3II8-77, 3%-ный раствор.

5.I.2.I. Метод измерения

I. Новую стеклянную посуду для хранения воды предварительно подготавливают, наполняя ее порциями свежей воды через каждые I0 дней в течение I,5-2 месяца.

2. Стакан и колбу, используемые для испытания, обрабатывают горячим раствором соляной кислоты, а затем тщательно промывают водой.

3. Приготовленную вытяжку переливают в стакан вместимостью 50 $см^3$ и определяют значение pH.

5.I.2.2. Обработка результатов измерения

Результат измерений вычисляют по формуле

$\Delta pH = (pH)_I - (pH)_2$, где

ΔpH – изменение величины pH
$(pH)_I$ – величина pH вытяжки
$(pH)_2$ – величина pH "холостой" пробы

5.I.2.3. Результаты метрологической аттестации методики

I. Величину $(pH)_I$ рассчитывают как среднее арифметическое из трех результатов параллельных определений, которые считают приемлемыми (с достоверной вероятностью 0,95); если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами определений не превышает 0,05 ед. pH.

2. Величину $(pH)_2$ рассчитывают как среднее арифметическое из двух результатов параллельных определений, которые считают приемлемыми (с достоверной вероятностью 0,95), если расхождение между ними не превышает 0,02 ед pH.

3. Два результата измерений величины ΔpH, полученные на пробах сосок одной партии в разных лабораториях считаются приемлемыми (с доверительной вероятностью 0,95), если расхождение между ними не превышает 0,33 ед. pH.

6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ИЗ СОСОК

6.I. Определение антиоксиданта агидола-2 (2,2-метиленбис-6-трет-бутил-4 метилфенол) хроматографией в тонком слое сорбента.

Необходимые реактивы и аппаратура

I. Стандартный раствор агидола-2 в хлороформе с содержанием I00 мкг/см^2.
2. Хлороформ по ГОСТ 20015-74
3. Гексан по ТУ 6-09-3375-78
4. Этиловый эфир уксусной кислоты по ГОСТ 22300-76
5. Кислота фосфорномолибденовая по ТУ 46-09-2540-79
6. Спирт этиловый по ГОСТ I8300-8I

7. Подвижная фаза (ПФ): смесь гексана с этиловым эфиром уксусной кислоты 9:I.
8. Проявляющий реагент: I0% спиртовой раствор фосфорномолибденовой кислоты
9. Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, 25% раствор.
I0. Пластинки для тонкослойной хроматографии " Sorbfil ", ТУ 26-II-I7-89.
II. Камера для хроматографирования (сосуд с притертой крышкой).
I2. Пульверизатор стеклянный.
I3. Фарфоровые чашки, вместимостью 50-I00 $см^3$.
I4. Микрошприц вместимостью 0,I $см^3$, стеклянные капилляры.
I5. Делительная воронка по ГОСТ 25336-82Е, вместимостью 200 $см^3$.

6.I.I. Метод измерения

Для определения агидола-2, в делительную воронку, вместимостью 200 $см^3$ наливают 50 $см^3$ вытяжки и экстрагируют 2раза по I5 $см^3$ хлороформом. Экстракты сливают в фарфоровую чашку и упаривают досуха на воздухе до объема 0,I5-0,20 $см^3$. Этот раствор переносят на хроматографическую пластинку с помощью капилляра или шприца на расстоянии I,5 см от нижнего края пластинки. Справа и слева от пробы микропипеткой или капилляром наносят пятна "свидетелей" – эликвотные объемы стандартного раствора НГ-2246 в количестве I и 5 мкг. Пластинку " Sorbfil " помещают в камеру для хроматографирования. После подъема ПФ на I0-I2 см, пластинку вынимают, сушат на воздухе и опрыскивают реагентом для проявления и помещают в камеру с парами аммиака.

НГ-2246 обнаруживается в виде синих пятен с R_f =0,39±0,03.

6.I.2. Обработка результатов измерения

Количественное определение производится:

I) путем визуального сравнения размера и интенсивности

окраски пятна, определяемого в пробе с размером и интенсивностью окраски пятен "свидетелей" и выражаются в мг/дм^3.

Содержание вещества определяется по формуле:

$$A = \frac{a}{V} \cdot 1000,$$

где: A – искомое количество вещества в пробе, мг/дм^3;

a – количество препарата в исследуемом объеме, вычисленное как среднее по результатам не менее 2 определений мкг;

V – объем вытяжки, взятой для экстракции, см^3

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

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

6.I.3. Результаты метрологической аттестации методики

I. Результат испытаний вычисляют как среднее арифметическое значение двух результатов определений.

2. Два результата определений считаются приемлемыми (с достоверной вероятностью 0,95), если расхождение между содержанием вещества в исследуемых пробах не превышает 0,2 мкг.

3. Два результата испытаний вытяжек, приготовленных из сосок одной партии в разных лабораториях считают приемлемыми

(с доверительной вероятностью 0,95), если расхождение между ними не превышают 0,015 мг/л.

3) по измерению интенсивности отраженного света с помощью денситометрии по калибровочному графику или калибровочному коэффициенту.

Для этой цели используют приборы – денситометры любого типа отечественного и зарубежного производства. Запись и обсчет спектрограмм ведут согласно инструкции, прилагаемой к прибору.

6.2. Фотометрическое определение цинка с родамином[x)]

Метод основан на фотометрировании окрашенного комплекса родаминцинката, образующегося при взаимодействии ионов цинка с родамином С или Б.

Необходимые растворы и реактивы

1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72
2. Уротропин по ГОСТ 1381–73 – 5% водный раствор
3. Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199–68
4. Родамин С (или Б) – 0,02% раствор
5. Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61–75
6. Цинк металлический по ГОСТ 3640–65
7. Аммоний роданистый по ГОСТ 19582–74 – 20% раствор
8. Желатин по ГОСТ 11293–78 – 0,5% раствор

Способ приготовления: навеску желатина переносят в холодную

---

x) Определяется только в вытяжках, приготовленных на дистиллированной воде

дистиллированную воду, в течение I-I,5 часов желатин набухает, затем раствор нагревают, чтобы растворился желатин (но не доводят до кипения).

9. Кислота соляная по ГОСТ 3II8-77
I0. Ацетатный буферный раствор.

Способ приготовления: в мерную колбу вместимостью I00 см^3 помещают 3 см^3 концентрированной уксусной кислоты и I5 г уксуснокислого натрия, доводят до метки дистиллированной водой.
II. Стандартный раствор цинка.

Способ приготовления: растворяют 0,I г металлического цинка в 2 см^3 концентрированной соляной кислоты. Раствор осторожно переносят в мерную колбу вместимостью I000 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Затем 25 см^3 полученного раствора переносят в мерную колбу вместимостью I00 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. В I см^3 приготовленного раствора содержится 25 мкг цинка.

6.2.1. Метод измерения

Построение калибровочного графика

В мерную колбу вместимостью 25 см^3 последовательно переносят 0,5; I,0; I,5; 2,0 см^3 и т.д. стандартного раствора цинка, добавляют последовательно 0,I-0,2 см^3 5% раствора уротропина (нейтрализуют до pH 4,5-5,0), 3 см^3 ацетатного буферного раствора, I см^3 0,5% раствора желатина и I,3 см^3 20% раствора роданистого аммония. Раствор хорошо перемешивают, добавляют 2,5 см^3 0,02% раствора родамина и доводят дистиллированной водой до метки (тщательно перемешивают). Через 25 минут раствор фотометрируют в кювете с толщиной слоя 50 мм и светофильтром № 9 (λ =630нм относительно холостой пробы (смесь реагентов). Калибровочный график строят в пределах концентраций от 0,5 до 2 мкг/см^3 в координатах оптическая плотность – содержание цинка в растворе мкг или мг/дм^3.

Определение цинка в водной вытяжке

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ переносят 2–10 $см^3$ вытяжки и последовательно прибавляют 0,1–0,2 $см^3$ уротропина, 3 $см^3$ ацетатного буферного раствора, 1 $см^3$ 0,5% раствора желатина и 1,3 $см^3$ 20% раствора роданистого аммония. Раствор осторожно, хорошо перемешивают, добавляют 2,5 $см^3$ 0,02% раствора родамина и доводят до метки водой. Тщательно перемешивают. Через 25 минут отбирают три пробы раствора и последовательно фотометрируют на колориметре ФЭК-56М в кювете с толщиной слоя 50 мм с красным светофильтром (λ =630 нм) относительно раствора холостой пробы.

6.2.2. Результаты метрологической аттестации методики

а. Группу из трех результатов параллельных определений (с доверительной вероятностью 0,95) для расчетов результата испытания, если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами определений не превышает 0,12 мг/л.

б. Два результата испытания, полученные на разных пробах сосок одной партии в разных лабораториях, считают приемлемыми (с доверительной вероятностью 0,95), если расхождение между ними не превышает 0,18 $мг/дм^3$.

6.2.3. Обработка результатов измерения

Содержание цинка в растворе определяют по калибровочному графику и пересчитывают на весь объем полученной вытяжки. Предел обнаружения – 0,25 $мг/дм^3$.

6.3. Определение цинка методом тонкослойной хроматографии

Метод основан на образовании комплексных соединений цинка

с диэтилдитиокарбаматом натрия с последующей экстракцией этого комплекса из анализируемых растворов хлороформом и хроматографировании их в тонком слое сорбента.

Предел обнаружения – 0,01 мг/дм^3

Реактивы и аппаратура

1. Вода бидистиллированная
2. Хлороформ по ГОСТ 20015-74
3. Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, 25% раствор
4. Аммиак азотнокислый по ГОСТ 3761-72
5. Цинк хлористый по ГОСТ 4529-78, водные растворы с содержанием ионов цинка 0,04; 0,10; 0,20; 0,40 и 0,60 мг/дм^3.

Способ приготовления: 0,208г хлористого цинка растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки в мерной колбе до I дм^3. В I см^3 приготовленного раствора содержится 100 мкг цинка.

В мерные колбы вместимостью 250 см^3 последовательно переносят: 0; I; 0,25, 0,5; I,0 и I,5 см^3 приготовленного раствора и доводят объем до метки бидистиллированной водой. В приготовленных растворах в I см^3 соответственно содержится 0,04; 0,10; 0,20; 0,40 и 0,60 мкг ионов цинка.

6. Диэтилдитиокарбаминат натрия по ГОСТ 8864-71, 0,1% водный раствор.

Способ приготовления: 0,17г диэтилдитиокарбамината натрия растворяют в бидистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см^3 и доводят объем до метки.

7. Аммиачный буферный раствор (pH 8-9)

Способ приготовления: растворяют в бидистиллированной

воде 10г азотнокислого аммония и добавляют 16 см^3 водного раствора аммиака. Доводят объем до 500 см^3.

8. Натрий сернокислый, безводный по ГОСТ 4166-76, 5% раствор.
9. Медь сернокислая по ГОСТ 4165-78.
10. Проявляющий раствор:
    5% раствор сернокислой меди
11. Бензол по ГОСТ 3955-75
12. Гексан по ТУ 6-09-3375-78
13. Подвижная фаза для хроматографирования:
    смесь бензола и гексана в соотношении 5:1
14. Хроматографические пластинки "Sorbfil"
15. Пульверизатор стеклянный с тонким распылителем раствора
16. Делительная воронка по ГОСТ 25336-82Е вместимостью 200-500 см^3.
17. Камера для хроматографирования-прямоугольный или цилиндрический сосуд с притертой крышкой, размеры камеры должны обеспечивать размещения в ней необходимых для проведения испытаний хроматографических пластин.
18. Чашки фарфоровые для сушки экстрактов.
19. Мерные колбы по ГОСТ 1770-74, вместимостью 100, 250, 500, 1000см^3
20. Пипетки градуированные по ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2, 5см^3
21. Воронка с пористым фильтрующим дном

6.3.1. Метод измерения

В делительную воронку переносят 50 см^3 исследуемой вытяжки, добавляют последовательно 5 см^3 аммиачного буферного раствора, 5 см^3 водного раствора диэтилдитиокарбамината натрия и тщательно перемешивают. Образовавшийся комплекс диэтилдитиокарбамината цинка экстрагируют 3 раза по 1 минуте хлороформом 10, 10 и 5 см^3, соответственно. После каждой экстракции экстракт фильтруют через стеклянную воронку с пористым фильтрующим дном, заполненную безводным сульфатом натрия. Экстракты собирают в фарфоровую чашку. После последней экстракции воронку промывают 3-5 см^3 хлороформа.

Объединенный экстракт упаривают на воздухе в вытяжном шкафу до объема 0,1–0,3 $см^3$ и количественно переносят на хроматографическую пластинку, нанося раствор полоской длиной 1 см и шириной 0,5–0,6 см. На ту же пластинку наносят растворы "свидетелей" – стандартные растворы, полученные при экстракции 50 $см^3$ водного раствора цинка с концентрацией 0,04; 0,10; 0,20; 0,40 и 0,60мг/$дм^3$.

Пластину помещают в камеру для хроматографирования, на дно которой налит слой подвижной фазы толщиной 0,5 см. Заполнение камеры подвижной фазой проводится за 1 час до хроматографирования. После подъема подвижной фазы на высоту 10–12 см, пластину вынимают, сушат на воздухе и опрыскивают реагентом для проявления.

Диэтилдитиокарбамат цинка проявляется в виде коричневого пятна с R_f =0,45 ± 0,03.

6.3.2. Обработка результатов измерения

Количественное определение производится путем визуального сравнения размера и интенсивности окраски пятна, определяемого в пробе с размером и интенсивностью окраски пятна "свидетеля" и выражают в мг/$дм^3$.

В случае перегрузки хроматографической пластинки веществом, необходимо разбавить анализируемую вытяжку в n раз (например, 2 раза) и повторить анализ. Тогда концентрация ионов цинка в вытяжке рассчитывается по формуле:

$$C_в = C_р \cdot n \quad мг/дм^3$$

где: $C_в$ – концентрация ионов цинка в вытяжке, мг/$дм^3$;
$C_р$ – концентрация ионов цинка в разбавленной вытяжке, мг/$дм^3$
n – степень разбавления (например в два раза, тогда n =2).

Операцию по п. 6.3.I проводят дважды. За результат измерения принимают среднее значение из двух параллельных определений, округленное до первой цифры десятичного разряда после запятой.

6.3.3. Результаты метрологической аттестации методики

Диапазон измеряемых содержаний ионов цинка в водной вытяжке от 0,I мг/дм^3 до I,2 мг/дм^3.

Погрешность измерения содержания ионов цинка в водной вытяжке из сосок с вероятностью 0,95 не превышает ±30%.

Два результата параллельных определений пригодны для расчета результата измерения, если расхождение между ними не превышает 0,05 мг/дм^3.

6.4. Определение свинца

Реакция основана на образовании окрашенного комплекса ионов свинца с сульфарсазеном.

Необходимые реактивы и растворы

1. Калий железистосинеродистый по ГОСТ 4207-75, I% раствор.
2. Натрий тетраборнокислый (бура) по ГОСТ 4I99-76, 0,05М раствор.
3. Сульфарсазен, по ВТУ МГ УХП 546-60, 0,05% раствор в 0,05М растворе буры.
4. Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

6.4.I. Метод измерения

I00 см^3 вытяжки упаривают до I см^3, затем приоавляют

0,1-0,2 см^3 1% раствора железистосинеродистого калия (для связывания цинка), 2-3 см^3 раствора сульфарсазена в буре и 2-3 см^3 раствора буры. В присутствии ионов свинца образуется оранжево-красное окрашивание.

Предел обнаружения – 0,15 мг/дм^3.

6.5. Определение мышьяка методом Гутцайта

Определение мышьяка основано на способности соединений мышьяка под действием атомарного водорода восстанавливаться в мышьяковистый водород, который, соприкасаясь с бумагой, пропитанной бромной ртутью, окрашивает ее в коричневый или желтый цвет.

Необходимые реактивы

1. Калий иодистый по ГОСТ 5232-74, 10% раствор
2. Олово хлористое по ГОСТ 4780-78, 10% раствор в разбавленной (1:9) соляной кислоте.

Способ приготовления:

Хлорид олова растворяют при нагревании в концентрированной соляной кислоте, а затем разбавляют дистиллированной водой.

3. Ртуть бромная по ГОСТ 5508-50, 5% спиртовой раствор
4. Индикаторная бумага

Способ приготовления:

В свежеприготовленный 5% спиртовой раствор бромида ртути погружают на 30 минут кусочки фильтровальной бумаги, тонкой и плотной, диаметром 20 мм. Затем их вынимают из раствора и помещают на часовое стекло и высушивают на воздухе. Индикаторную бумагу хранят в банке из темного стекла. Срок годности 1 неделя.

5. Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027-67, 10% раствор.
6. Вата или бумага, пропитанная раствором ацетата свинца

Способ приготовления:

Кусочки фильтровальной бумаги (2,5х4 см) или ваты выдерживают в течение 30 минут в 10% растворе ацетата свинца, затем вынимают и высушивают при температуре 105°С.

7. Цинк металлический (не содержащий мышьяка) по ГОСТ 989-75.
8. Стандартный раствор мышьяка, 1 мг/дм^3 As^{+3}

Способ приготовления:

1,3200г трехокиси мышьяка растворяют в 20 см^3 2Н раствора едкого натра, раствор разбавляют 20 см^3 воды и подкисляют 30см^3 2Н раствором соляной кислоты и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки.

9. Кислота серная, концентрированная по ГОСТ 4204-77
10. Прибор Гутцайта (см.рис.)

Прибор для определения мышьяка состоит из трех разъемных частей, соединенных между собой шлифами. Нижняя часть прибора колба 1, в которую помещают исследуемый раствор, кислоту и цинк. Высота колбы 90 мм, диаметр - 60 мм. Колба закрывается стеклянной пришлифованной пробкой - 2 (куда помещают вату -5, пропитанную раствором ацетата свинца), которая переходит в трубку 3 с внутренним диаметром 15 мм и высотой 60 мм. Трубка посередине разрезана, края ее в этом месте разбортованы и притерты. Между этими шлифами зажимается индикаторная бумага -4. Верхний конец трубки по притертой пробке 7 укрепляется в стеклянном кожухе -6.

6.5.1. Метод измерения

Построение стандартной шкалы

Приготавливают серию стандартных растворов, которые в

25 см^3 дистиллированной воды содержат от 0,5–5 мкг мышьяка.

В склянку прибора переносят 25 см^3 раствора известной концентрации мышьяка, прибавляют 5–6 капель хлорида олова, 3–3,2 см^3 концентрированной серной кислоты, 5 см^3 раствора иодида калия, 1–2 гранулы цинка и тотчас же закрывают склянку насадкой, в которой закреплен кружок фильтровальной бумаги, пропитанной раствором бромной ртути, а в шлифе пробирки 2 помещают кусочки ваты 5, пропитанной ацетатом свинца. По окончании выделения водорода (45 мин) извлекают кружок бумаги с образовавшимся окрашенным пятном. Серия стандартных растворов должна включать 5 известных концентраций. Нулевой стандарт представляет холостой опыт. Кружочки бумаги с образовавшимися окрашенными пятнами целесообразно запарафинить для дальнейшего сравнения с исследуемыми растворами для количественного определения мышьяка. Срок хранения стандартов 1 месяц.

6.5.2. Метод измерения вытяжки

25 см^3 исследуемой пробы переносят в склянку прибора и проводят определение как описано при построении стандартной шкалы. Содержание мышьяка находят путем сравнения интенсивности окраски пятна исследуемого раствора с пятнами стандартной шкалы и пересчитывают на весь объем вытяжки.

Предел обнаружения мышьяка – 0,008 мг/дм^3.

6.6. Газохроматографическое определение N-нитрозоаминов в латексных сосках и баллончиков сосок-пустышек[x]

N-нитрозоамины (НА) экстрагируют из сосок дихлорметаном

---

x) Методика разработана совместно с сотрудниками института канцерогенеза ВОНЦ АМН СССР д.б.н. т.Хесиной А.М., к.б.н. т.Кривошеевой Л.Б. и института проблем онкологии им.Р.Е.Кавецкого АН СССР т.Тиктиным Л.А..

Прибор для определения [illegible]

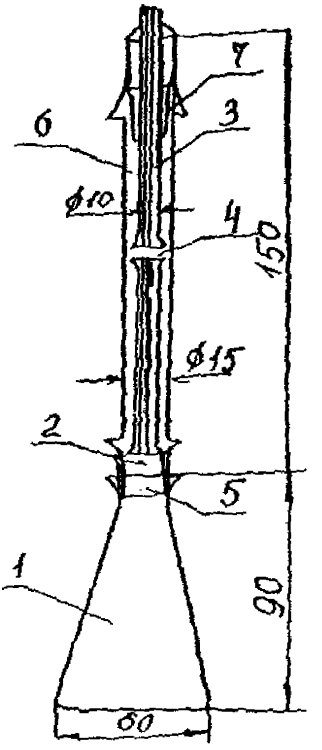


Рис.

или искусственной слюной. Экстракт подвергают вакуумной перегонке, а затем анализируют на наличие летучих НА посредством разделения при помощи газовой хроматографии с использованием термоэнергетического анализатора.

Необходимые растворы и аппаратура

I. Газовый хроматограф (любой марки)

В качестве детектора – анализатор термоэнергетической энергии ТЭА-502 или ТЭА-502[а] фирмы "Thermo Electron Corporation" (США) и интегратора для газовой хроматографии типа И-02 или любой другой марки.

1.1. Колонка газохроматографическая стеклянная длиной 2,5 м, внутренним диаметром 4 мм.

1.2. Твердый носитель – Chromosorb NW, 100–200 м промытый кислотой.

1.3. Жидкая фаза – 10% Carbowax 20М + 2% КОН относительно веса носителя.

1.4. Условия хроматографирования:

температура испарителя – 225°С
температура колонки – 150°С

Газ носитель: аргон, со скоростью 40 мл/мин.

Детектор – термоэнергетический анализатор с пиролизной печью с температурой пиролизатора – 470°С, расход кислорода 17 мл/л.

1.5. Самопишущий прибор типа КСП и др.

2. Вакуумный насос
3. Аппаратура для вакуумной перегонки
4. Газовая горелка
5. Дюар для жидкого азота вместимостью 1–1,5 дм^3
6. Ультразвуковая баня
7. Шкаф сушильный лабораторный по ГОСТ 7365–65

8. Весы аналитические ГОСТ 24104-80Е и др. типа ВЛА-200
9. Цилиндры измерительные по ГОСТ 1770-74Е, вместимостью 25,50,100,200 $см^3$
10. Микрошприц вместимостью 1, 10 мкл
11. Делительные воронки по ГОСТ 25336-82Е, вместимостью 50, 100, 200 $см^3$.
12. Пипетки измерительные по ГОСТ 1770-74, вместимостью 1-10 $см^3$.
13. Колбы измерительные по ГОСТ 1770-74, вместимостью 50, 100, 1000 $см^3$.
14. Пробирки градуированные по ГОСТ 1770-74, вместимостью 1,5, 10 $см^3$.
15. Метилен хлористый по ГОСТ 9968-73, дистиллированный в колбе и проверенный на отсутствие нитрозоаминов и агентов нитрозации.

Способ проверки:

Дихлорметан хроматографируют в условии анализа. Причина пиков соответствующих нитрозоаминов в растворителе должна быть устранена повторной дистилляцией. Анализ на присутствие НА проводят 1 раз в неделю.

16. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72, не содержащая НА.

Способ проверки.

Экстрагируют 50 $см^3$ воды двумя порциями дихлорметана по 50 $см^3$ и выпаривают до 1 $см^3$. Концентрированный дихлорметан хроматографируют в условиях анализа.

17. Сульфат натрия, безводный по ГОСТ 4166-66
18. Натрий бикарбонат по ГОСТ 4201-66
19. Натрия хлорид по ГОСТ 4233-77
20. Калия карбонат по ГОСТ 4332-65
21. Натрий нитрит по ГОСТ 4197-74
22. Искусственная слюна.

Способ приготовления

4,2г - бикарбоната натрия,
0,5г - хлорида натрия,
0,2г - карбонат калия
30,0 мг - нитрат натрия

Указанное содержание растворяют в 1 $дм^3$ дистиллированной воды (pH = 9,0).

23. Жидкий азот

24. Баллон со сжатым азотом по ГОСТ 9293-74

25. Стандартный раствор нитрозоаминов с содержанием 1 мкг/$см^3$ каждого соединения:

Приготовляют растворы смеси: N -нитрозодиметиламина (НДМА); N -нитрозодиэтиламина (НДЭА); N -нитрозодибутиламина (НДБА); N -нитрозодипропиламина (НДПА), N -нитрозопиперизина (НПИП), N -нитрозопирралидин (НПИР); N -нитрозоморфолин (НМОР).

26. Внутренний стандартный раствор.

N - нитрозодипропиламин с содержанием 0,5 мкг/$см^3$ в дистиллированной воде.

6.6.I. Метод измерения

6.6.1.I. Экстракция хлористым метиленом

Нарезают соски небольшими кусочками 1-2 мм и аккуратно переносят взвешенную порцию (~ I0г) в чистую колбу Эрлейрмеера со стеклянной пробкой вместимостью 250 $см^3$.

В колбу добавляют хлористый метилен так, чтобы последний покрыл верхний слой образца. Экстракцию проводят дважды по 30 минут на ультразвуковой бане.

Объединенные экстракты сливают в круглодонную колбу. В колбу добавляют внутренний стандарт-раствор N-нитрозодипропиламин в

количество I мкг. Оставшийся образец ополаскивают свежим хлористым метиленом, который так же добавляют в объединенный экстракт. В экстракт добавляют до 50÷70% дистиллированной воды от общего объема хлористого метилена. Колбу подсоединяют к прибору для вакуумной перегонки.

Схема прибора для вакуумной перегонки представлена на рис. 2.

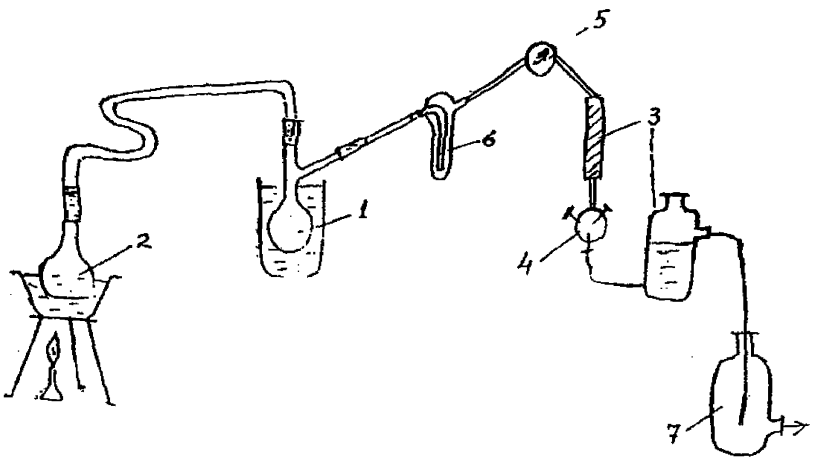


Рис. 2
Схема вакуумной перегонки

Собирают прибор для вакуумной перегонки.

Приемник (I) охлаждают жидким азотом или сухой лед с ацетоном. В системе создают вакуум с помощью вакуумного насоса. Отключают вакуумный насос от системы и проверяют герметичность. После этого начинают нагревать дистилляционную колбу (2) на песчаной бане. Дистилляцию желательно проводить в замкнутой системе, т.е. как можно реже включать вакуумный насос. При перегонке сначала гонится хлористый метилен, а затем отгоняют ≃ 50% дистиллированной воды.

После окончания перегонки от дистилляционной колбы убирают обогреватель, затем после охлаждения убирают от приемника дюар с жидким азотом и снимают вакуум из системы.

После оттаивания содержимое приемника переносят в делительную воронку, небольшим количеством дистиллированной воды ополаскивают приемник и насадку. Промывную воду добавляют в делительную воронку.

После расслаивания хлористый метилен собирают в колбе. Оставшуюся воду в делительной воронке экстрагируют дважды по 7 $см^3$ хлористым метиленом.

Объединенный хлористый метилен подсушивают безводным сернокислым натрием и переносят в систему для упаривания хлористого метилена (рис. 2). Упаривание проводят в токе азота на водяной бане при температуре 40°С до 5–7 $см^3$, затем при комнатной температуре до I $см^3$. (рис.2)

Полученный упаренный экстракт анализируют с помощью газового хроматографа в качестве детектора- – анализатор термической энергии ТЭА-502.

6.6.I.2. Экстракция искусственной слюной

В начале и в конце каждой серии анализов записывают хроматограммы раствора внутреннего стандарта и хроматограммы смеси эталонных нитрозоаминов с концентрацией I мкг/$см^3$ для каждого.

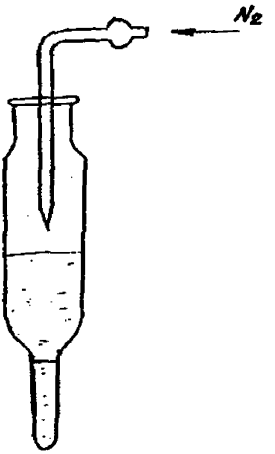


Рис. 3

Система упаривания экстракта под током азота

6.6.I.2. Экстракция искусственной слюной

При экстракции искусственной слюной I0 г измельченного образца нарезанного тонкими полосками шириной I-2 мм и длиной 2,5-3 см заливают 40 $см^3$ модельного раствора и помещают в

термостат на 24 часа при 40°С. После настаивания экстракт сливают в делительную воронку, добавляют I см^3 раствора внутреннего стандарта *N*-нитрозодипропиламина. Оставшийся образец промывают 10–15 см^3 искусственной слюны и добавляют в делительную воронку.

Экстракцию нитрозоаминов проводят трижды по 15 см^3 хлористым метиленом. Объединенный экстракт подсушивают безводным сернокислым натрием и концентрируют в токе азота до объема I см^3 также, как и при экстракции хлористым метиленом. Концентрированный экстракт анализируют на наличие нитрозоаминов как было указано выше.

6.6.2. Обработка результатов измерения

Количественное содержание исследуемого соединения определяется по формуле:

$$\lambda = \frac{S_x \cdot S_{pm} \cdot P \cdot C_{xm} \cdot 1000}{S_{xm} \cdot S_p \cdot C_{pm} \cdot m} \quad \text{/мкг/кг/}$$

где: S_x–площадь пика исследуемого НА в хроматограмме образца, мм^2;

S_{xm}– площадь пика исследуемого НА в хроматограмме стандартного раствора эталонов, мм^2;

S_{pm}– площадь пика внутреннего стандарта в хроматограмме раствора внутреннего стандарта, мм^2 ;

S_p – площадь пика внутреннего стандарта в хроматограмме образца, мм^2;

P – количество внутреннего стандарта, внесенного в анализируемый объем, мм;

Схм – концентрация исследуемого НА в смеси эталонов, мкг/мл;

Срм – концентрация внутреннего стандарта в смеси эталонов, мкг/мл;

m – количество исследуемого образца, г

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Допустимые количества миграции (ДКМ) химических веществ из сосок или пустышек

№№ пп	Наименование определяемого химического вещества	Критерий оценки (величина ДКМ, мг/л)	Примечание
I.	Осадок	Отсутствие	В вытяжках из латексных сосок и пустышек допускается незначительная опалесценция
2.	Запах изделий	Не более 2 баллов	
3.	Запах вытяжек	Не более I балла	
4.	Привкус вытяжки	Не более I балла	
5.	Окисляемость	Не более 4,0 мг O./I00 $см^2$ поверхности соски	
6.	Изменение pH вытяжки	Не более ±I,0	
7.	Антиоксидант (Агидол-2)	2,0	
8.	Цинк	I,0	
9.	Свинец, мышьяк	Не должны обнаруживаться методом, приведенным в настоящих методических указаниях	
I0.	N-нитрозоамины (экстракция хлористым метиленом)	I0,0 мкг/кг содержание в готовых изделиях	Нормы вводятся с 0I.0I.93г.
II.	N-нитрозообразующие (экстракция искусственной смолой)	200,0 мкг/кг содержание в готовых изделиях	Нормы вводятся с 0I.0I.93г.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ФОРМА БЛАНКА
ПРОВЕДЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Анализ № от " " _____ 19__ г.
по санитарно-химическому контролю сосок или пустышек
марки_____, по заключению ВНИИЛИТ НПО "Экран" МЗ СССР
Образец_____
(соска, пустышка)
Дата поступления_____
Режим изготовления_____
(ТУ, ГОСТ)

Результаты санитарно-химического контроля

Модельная среда	Условия приготовления вытяжки			Окисляемость	Содержание компонентов, мг/л				Содержание N-нитрозоаминов в сосках, мкг/кг	
	$\frac{см^2}{см^3}$	t°C	экспозиция, час	мг O_2 / 100 $см^3$	Агидол-2	ионы цинка	ионы свинца	ионы мышьяка	Экстракция хлористым метиленом	Экстракция искусственной смолой

Заключение: приведенные показатели (не) соответствуют ДКм

Анализ проведен по методическим указаниям _____

т._____
(сотрудник)

Зав.лабораторией

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ОБРАЗЕЦ ДЕГУСТАЦИОННОЙ КАРТЫ

Фамилия, имя, отчество _____

Дата проведения анализа _____

№№ растворов (изделий), не отличающихся от контрольного_____

по запаху _____ по привкусу _____

I. Характер запаха исследуемого раствора (изделия) (фенольный, ароматический, посторонний, неопределенный и т.д.)

2. Характер привкуса исследуемого раствора (горьковатый, щиплящий, нефтепродуктов, посторонний, неопределенный и т.д.)

3. Интенсивность запаха и привкуса исследуемых растворов в баллах .

№№ растворов (изделий)	Запах в баллах	Привкус в баллах
I		
2		
3		

gost.e-ecolog.ru