МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

ГЛАВНОЕ САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ

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

СБОРНИК МЕТОДИЧЕСКИХ РЕКОМЕНДАЦИЙ

ТОМ I

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОМЕРОВ И ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Киев - 1982

gost.e-ecolog.ru

В В Е Д Е Н И Е

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

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

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

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

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ПО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТИРОЛА И АКРИЛОНИТРИЛА ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ ИХ В ВЫТЯЖКАХ ИЗ АБС-ПЛАСТИКОВ И СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ (ВОДНОЙ И 5% РАСТВОРЕ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ) I.

Трехкомпонентные ударопрочные полистиролы на основе стирола, акрилонитрила и каучука (АБС-пластики) являются наиболее перспективными материалами для контакта с пищевыми продуктами благодаря хорошим физико - механическим свойствам высокой стойкости этих материалов к старению и действию различных агрессивных сред, а также более низкой миграции из них остаточного стирола по сравнению с другими полистирольными пластиками. Однако, акрилонитрил, придающий указанные выше положительные свойства, может также, как и стирол, переходить из изделий в контактирующие продукты или имитирующие их модельные среды.

Известные методы определения акрилонитрила в модельных средах: полярографический и колориметрический, имеют чувствительность 0,2 мг/л, не позволяющую определять концентрации.

I. Утверждено Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР А.И. Заиченко.
28 января 1977. № 123 - II/284-7

акрилонитрила на уровне его ДУЛ (0,05 мг/л).

Предлагаемый метод определения мономеров в летучей части вытяжек позволяет одновременно с высокой чувствительностью и точностью определить концентрации акрилонитрила и стирола. Дистилляция позволяет также изолировать стирол и акрилонитрил от других высококипящих веществ, мешающих определению мономеров в УФ -области (пластификаторы, стабилизаторы и т.п.).

Метод был применен для санитарно - химического исследования АБС - пластиков марок АБС - 2020, АБС - II063, двух - компонентный сополимеров с акрилонитрилом марок СН - 20, СН-25 и других.

Метод основан на дистилляции летучей части вытяжек, измерении оптической плотности полученного дистиллята на спектрофотометре при λ = 195 и 247 нм и расчете концентраций стирола и акрилонитрила в бинарной смеси по методу Фирордта.

Чувствительность метода 0,002 мг/л по акрилонитрилу и 0,005 мг/л по стиролу. Относительная ошибка определения не превышает 20 %.

Каждое вещество удовлетворительно определяется этим методом как в отдельности, так и в смесях с различным соотношением их. Для смеси веществ соблюдается принцип аддитивности. Закон Ламберта - Бера соблюдается в рассматриваемом интервале концентраций.

Реактивы и растворы

Стирол , (ТУ ИРЕА 28-66) перегнанный

Акрилонитрил, (МРТУ 6-09-2487-65) ч.

Спирт этиловый, 96 % (ТУ 59-47-72) перегнанный

Основные стандартные растворы : стирол в этиловом спирте и акрилонитрил в воде.

Для приготовления растворов в пикнометры емкостью 25 мл вносят 10-15 мл этилового спирта или воды и взвешивают с точностью до 0,0002 г. После добавления 4-5 капель стирола и акрилонитрила пикнометры вновь взвешивают и доводят объем раствора до метки этиловым спиртом или водой. Концентрацию веществ в растворе (мг/мл) находят путем деления разности двух взвешиваний на объем пикнометра.

Рабочие стандартные растворы стирола и акрилонитрола концентраций 0,10 и 0,01 мг/мл готовят перед определением путем разбавления основных растворов соответственно этиловым спиртом и водой.

Колбы и посуда

Колбы мерные (ГОСТ 1770-64) емкостью 25 мл

Пипетки (ГОСТ 1770-64) тип III, вместимостью 10, 5, 2 и 1 мл.

Цилиндры мерные (ГОСТ 1770-64) емкостью 100 и 200 мл.

Перегонная установка на шлифах

Спектрофотометер СФ-16

Ход определения и расчет

В круглодонную колбу емкостью 500 мл вносят 200 мл вытяжки (водной или солевой) из АБС - пластика или сополимера стирола и акрилонитрилом.

Соединяют колбу с помощью съемной насадки Вюрца с прямым холодильником и отгоняют 24 мл дистиллята на песчаной бане. Дистиллят поглощают в мерный цилиндр емкостью 25 мл, содержащий I мл дистиллированной воды, применяя для более полного поглощения алонж специальной конструкции с вытянутым капиллярным концом диаметром 3 – 4 мм, доходящим до дна цилиндра.

Затем измеряют оптическую плотность дистиллята на спектрофотометре СФ–I6 или другой марки с областью измерения от I90 нм в цилиндрических кюветах длиной 50 мм при λ = I95 и 247 нм ($Д_{см}^{I95}$ и $Д_{см}^{247}$). В качестве контроля используют дистиллят, отогнанный из 200 мл дистиллированной воды или 5 % раствора хлористого натрия, выдержанных в тех же температурно – временных условиях, что и вытяжки из АБС –пластиков.

Согласно методу Фирордта концентрации компонентов в бинарной смеси определяются уравнениями :

$$C_I = \frac{Д_{см}^{I95} - E_2^{I95} \cdot C_2 \cdot d}{E_I^{I95} \cdot d} \qquad /I/$$

$$C_2 = \frac{Д_{см}^{247}}{E_2^{247} \cdot d}, \qquad /2/$$

где C_I и C_2 – концентрации акрилонитрила и стирола, мг/л;

$Д_{см}^{I95}$ и $Д_{см}^{247}$ – оптические плотности их смесей при длинах волн I95 и 247 нм;

E_I^{I95} – коэффициент экстинкции акрилонитрила при длине волны I95 нм, л/мг · см ;

E_2^{195} и E_2^{247} – коэффициенты экстинции стирола при длинах волн 195 и 247 нм, л/мг см ;

d – длина кюветы см.

Для решения системы двух уравнений необходимо определить коэффициенты экстинции стирола и акрилонитрила в дистиллятах их растворов, отогнанных аналогично вытяжке.

Для этого в круглодонную колбу емкостью 500 мл вносят 200 мл дистиллированной воды или 5% раствора хлористого натрия и стандартный раствор стирола концентраций 0,10 и 0,01 мг/мл в количествах, соответствующих 0,005; 0,010; 0,050; 0,100 и 0,200 мг/л или стандартный раствор акрилонитрила концентраций 0,10 и 0,01 мг/мл в количествах, соответствующих 0,002; 0,005; 0,010; 0,050; 0,100 и 0,200 мг/л.

Затем отгоняют 24мл дистиллята так же как при анализе вытяжек.

Оптическую плотность дистиллятов растворов стирола измеряют в УФ – области спектра при длинах волн 195 и 247 нм, а акрилонитрила при 195 нм на фоне дистиллятов, отогнанных из 200 мл дистиллированной воды или 5% раствора поваренной соли, не содержащих стирола и акрилонитрила.

Значения коэффициентов экстинции находят по формуле:

$$E = \frac{Д}{c \cdot d} \qquad (3)$$

Коэффициент экстинции стирола при λ = 195 нм и длина кюветы 5 см равен 2,40; при λ = 247 нм – 0,57 л/мг · см.

Коэффициент экстинкции акрилонитрила при λ = 195 нм равен 1,5 л/мг · см.

После подстановке значений коэффициентов экстинкции в уравнения /1/ и /2/ и соответствующих преобразований уравнения приобретают вид :

$$C_1 = 0{,}13 \; Д_{см}^{195} - 0{,}56 \; Д_{см}^{247} \qquad /4/$$

$$C_2 = 0{,}35 \; Д_{см}^{247} \qquad /5/$$

Расчет концентраций акрилонитрила и стирола в дистиллятах вытяжек проводят по уравнениям /4/ и /5/.

gost.e-ecolog.ru