Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного санитарного врача Союза ССР

/Д.Н.Лоранский/

30 марта 1972 г.

№ 942-72

МЕТОДИЧЕСКОЕ УКАЗАНИЕ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПЕРЕХОДА ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КОНТАКТИРУЮЩИЕ С НИМИ ВОЗДУХ, МОДЕЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ, СУХИЕ И ЖИДКИЕ ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ

Разработано Московским технологическим институтом мясной и молочной промышленности /В. Д. Феофанов, Н. Ф. Толикина, Н. А. Тарасова/

Москва 1972

gost.e-ecolog.ru

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы, предназначенные для применения в контакте с пищевыми продуктами не должны обладать запахом и выделять химические вещества в количествах, опасных для здоровья человека.

При неполном удалении органических растворителей из полимеров после проведения определенных технологических операций (пленкообразование из раствора, нанесение печати, лакирование и т.д.) остатки растворителей могут переходить из полимера в пищевые среды. Такой переход возможен как при непосредственном контакте полимера со средой, так и через газовую фазу. Органические растворители, даже в очень малых количествах, могут вызывать существенные изменения в органолептике пищевых продуктов.

Следы растворителей можно обнаружить органолептически, однако вследствие субъективности, органолептический метод практически непригоден для количественного анализа.

Предлагаемый газохроматографический метод позволяет определять микроколичества летучих органических растворителей в полимерных материалах и пищевых средах.

В настоящее время газовая хроматография является одним из основных методов анализа летучих соединений. К достоинствам газохроматографического метода относятся универсальность, высокая чувствительность, простота и быстрота выполнения анализа и надежность результатов. Для целого ряда веществ газохроматографический метод по чувствительности превосходит органолептический. Существенным преимуществом газохроматографического метода является возможность количественного определения перехода летучих соединений из полимерного материала непосредственно в пищевые продукты, имеющие специфический запах и вкус (сыр, растительное масло и т.д.).

Газохроматографический метод был успешно применен для определения следов органических растворителей различных классов: метиленхлорида, циклогексана, бензина, ацетона, метилэтилкетона, толуола.

Данное методическое указание составлено на основе большого экспериментального материала, накопленного авторами, а также с учетом данных зарубежных исследователей.

Принцип метода

Метод заключается в извлечении растворителя из исследуемого образца материала при нагревании его в герметически закрытой емкости, отборе пробы паровоздушной смеси над образцом и хроматографировании пробы на газовом хроматографе.

Анализ растворителя в газовой фазе дает информацию о том количестве растворителя, которое может перейти из образца материала в газовую фазу в условиях испытания. Для ускорения перехода и возможно более полного извлечения растворителя испытание проводят при повышенной температуре.

Площадь пика (высота для узких пиков) растворителя на хроматограмме пропорциональна его парциальному давлению в газовой фазе над образцом. Парциальное давление летучего компонента связано с его содержанием в образце соотношением:

$$P = \gamma x P^0$$

где P – парциальное давление летучего компонента,
γ – коэффициент активности,
x – содержание летучего компонента в образце,
P^0 – упругость пара летучего компонента в виде чистой жидкости при данной температуре.

Следовательно, $x = \frac{S}{\gamma P^0}$ где S – площадь (высота) пика. При постоянном коэффициенте активности ($\gamma = const$) получаем прямо пропорциональную зависимость площади (высоты) пика от содержания растворителя в образце.

Чувствительность метода порядка 10^{-4}%.

Реактивы

1. Анализируемые органические растворители, х.ч.
2. Твердый носитель-хромосорб W, целит 545 с размером зерна 60–80 меш.
3. Жидкая фаза-карбовакс с молекулярным весом 1500, 4000, 6000, сквалан, апиезон L.
4. Аргон чистый по ГОСТ 10157-62 или азот по ГОСТ 9293-59.
5. Водород технический марки А по ГОСТ 3022-61.
6. Воздух сжатый.

Приборы и посуда

1. Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором марки ЛХМ-7А или хроматограф другого типа (Цвет-1, Цвет-6, Хром-31) с тем же детектором.
2. Колонка из нержавеющей стали диаметром 4-6 мм и длиной 1-4 м.
3. Термошкаф на 200°С с термометром и терморегулятором.
4. Стеклянные емкости с навинчивающейся пробкой на 50 и 500 мл.
5. Пипетки на 1, 2, 5 мл.
6. Микрошприц типа МШ-10.
7. Медицинский шприц типа "Рекорд" на 1-5 мл.
8. Силиконовая резина для прокладок толщиной 2 мм.

Ход определения

Образец исследуемого материала весом 1-5 г для полимеров (пленки, покрытия, пластины) и 10-50 г для пищевых продуктов измельчают и помещают в стеклянную емкость на 50 мл, которая герметически закрывается навинчивающейся пробкой (лучше всего из полипропилена или фторопласта) с прокладкой из термостойкой силиконовой резины. В центре пробки должно быть отверстие для прокалывания прокладки иглой (рис. 1).

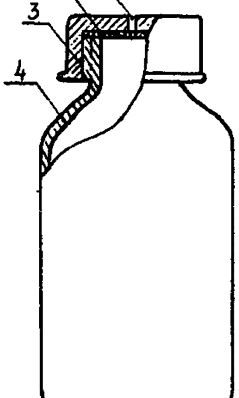


Рис. 1. Сосуд для нагрева образцов.
1 - отверстие для отбора пробы;
2 - уплотнительная прокладка;
3 - крышка с резьбой;
4 - стеклянная емкость.

Емкость с образцом помещают в шкаф, нагретый до заданной температуры (см. таблицу) и выдерживают до тех пор, пока количество растворителя в газовой фазе станет постоянным. Оптимальное время прогрева образца определяется экспериментально путем отбора газовых проб через определенные интервалы времени и их хроматографированием.

При этом температура нагрева должна: 1) обеспечивать достаточно полное и быстрое извлечение растворителя из исследуемого образца; 2) не превышать температуру термического разложения исследуемого материала, так как продукты разложения могут мешать анализу растворителей. Например, при определении перехода метиленхлорида из пленки на основе гидрохлорида каучука в воздушную среду температура нагрева образца не превышает 100°С; при определении бензина, переходящего из полиэтилена среднего давления - 125°С. Модельные растворы нагревают до 60–80°С, предварительно насыщая их солью (сульфатом натрия или хлоридом натрия) для снижения давления воды над раствором.

Время выдержки образцов при указанной температуре для полимерных пленок и водных сред составляет 10–15 мин., для масла 15–20 мин., для твердых пищевых продуктов 30–60 мин. Оптимальное время нагрева легко определить экспериментально путем отбора и хроматографирования газовых проб через определенные интервалы времени.

По окончании нагрева емкость с образцом вынимают из термошкафа и ставят на асбестовую подставку. Прокалывают иглой резиновую прокладку, 2–3 раза набирают в шприц паровоздушную смесь, выпуская ее каждый раз обратно в емкость, отбирают пробу (1–5 мл) и хроматографируют. Поршень шприца должен иметь уплотнение из силиконовой резины. Продолжительность операции отбора и ввода пробы в колонку 15–20 сек.

Определяемый растворитель регистрируется на диаграмме в форме пика. Содержание растворителя в пробе определяют по площади (высоте) пика с помощью калибровочного графика. Зная количество растворителя в пробе, объем пробы и объем воздушного пространства над образцом, вычисляют содержание растворителя в образце. Для получения воспроизводимых результатов необходимо точно соблюдать условия испытания.

За рабочую температуру колонки принимают среднюю температуру

кипения разделяемой смеси растворителей равна среднему арифметическому температур кипения самого низкокипящего и наиболее высококипящего компонентов смеси. При хроматографировании индивидуальных растворителей рабочую температуру колонки выбирают с учетом формы пика, удобной для расчета. Температура колонки обычно несколько ниже температуры кипения анализируемого вещества.

Выбор неподвижной фазы зависит от химического состава компонентов разделяемой смеси и температуры колонки. Разделение смеси, содержащей сильно отличающиеся по температуре кипения вещества можно осуществить почти на любой неподвижной фазе. Оптимальное количество жидкой фазы 10–20% от веса твердого носителя. Жидкая фаза наносится путем пропитки твердого носителя раствором этой фазы в органическом растворителе (метиленхлориде, диэтиловом эфире, ацетоне) с последующим удалением растворителя при нагреве в токе инертного газа.

Пропитка твердого носителя осуществляется следующим образом: полиэтиленгликоль или другую фазу в количестве 8 г растворяют в метиленхлориде (250 мл) или в другом органическом растворителе, смешивают с твердым носителем в большой фарфоровой чашке и оставляют на 1–1,5 часа. Смесь нагревают на водяной бане при помешивании до образования гомогенной суспензии.

Нагревание продолжают до удаления растворителя, а помешивание прекращают при загустевании смеси, поскольку возможно дробление частиц носителя, что является нежелательным, поэтому далее удаление растворителя производят, вращая чашку. После полного удаления растворителя сухой порошок готов для засыпки в колонку.

Перед заполнением колонку необходимо тщательно промыть легколетучим растворителем, продуть инертным газом и высушить. После заполнения колонку устанавливают в хроматограф и прогревают при температуре (не превышающей температуру разложения фазы) 100–120°С в течение 24 часов в токе инертного газа.

В качестве газа-носителя можно применять азот или аргон. Расход газа-носителя 40–60 мл/мин.

С целью построения калибровочного графика для количественного определения растворителя в полимерах и твердых пищевых продуктах в герметически закрывающиеся емкости объемом 500 мл вводят с помощью микрошприца определенные количества анализируемого растворителя (от 1 до 10 мкл). Нагрев, отбор проб и хроматографирование

производят при тех же условиях, что и анализ исследуемых материалов. Величина отбираемой газовой пробы должна быть постоянной при всех выбранных концентрациях растворителя (например, I мл). По данным хроматографирования строят график (рис.2) зависимости площади (высоты) пика от количества вещества в газовой пробе. Количество растворителя в анализируемой газовой пробе равно произведению концентрации растворителя в мл в нагреваемой емкости на объем отобранной шприцем паровоздушной смеси.

Площадь пика определяют как произведение высоты пика на ширину, измеренную на половине высоты. При этом, если калибровка и анализ проводились на разной чувствительности (разном положении переключателя масштабов хроматографа) необходимо производить пересчет для получения данных в одном масштабе.

При определении растворителей в модельных растворах и продуктах повышенной влажности необходимо учитывать влияние паров воды на чувствительность газохроматографического определения. С этой целью при построении калибровочной кривой в герметически закрываемые емкости предварительно вносят определенное количество воды (5-I0 мл), равное по величине исследуемому образцу. Далее подготовка проб и проведение анализа производится так же, как для полимеров и продуктов не содержащих воду.

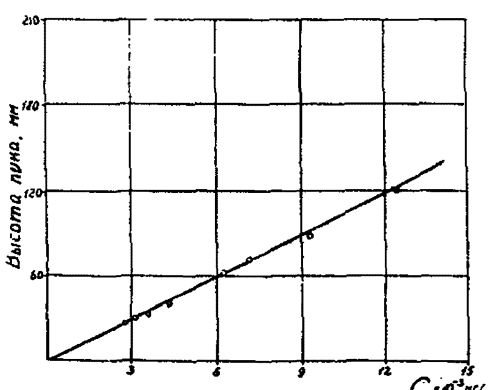


Рис. 2 Калибровочный график для циклогексана.

Расчет

Количество растворителя, выделяющегося из исследуемого материала, выражают в миллиграммах на килограмм веса материала (мг/кг) или в мг/литр в случае модельных растворов и жидких продуктов.

Количество растворителя в газовой пробе определяют, разделив площадь (высоту) пика на угловой коэффициент калибровочного графика:

$$q = \frac{S}{K},$$

где q – количество растворителя в газовой пробе, мкг,
S – площадь (высота) пика растворителя, мм,
K – угловой коэффициент (тангенс угла наклона калибровочной прямой).

Количество растворителя, выделяющегося из исследуемого материала в мг/кг вычисляют по формуле:

$$x = \frac{q \cdot V}{v \cdot a}$$

где x – количество растворителя, выделившегося из материала, мг/кг
q – количество растворителя в газовой пробе, мкг,
v – объем газовой пробы, мл,
V – объем воздушного пространства над образцом, мл,
a – вес образца материала, г.

Для жидких сред величина x выражает фактическое содержание растворителя в исследуемой жидкости.

Данный метод позволяет производить определение органических растворителей с точностью 10%.

Примеры газохроматографического определения ряда органических растворителей.
Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, колонки из нержавеющей стали.

Тип растворителя	Анализируемый образец	Навеска образца в /г/в емкости на 50мл	Т-ра нагрева образца, °С	Время нагрева образца, мин.	Наполнитель колонки	Длина колонки, м	Диаметр колонки, мм	Т-ра колонки, °С	Расход газа-носителя, мл/мин	Чувствительность определения, %
Бензин	Полиэтилен среднего давления	5	125	30	Хромосорб W с 20% карбовакса 1500	3,4	6	30	50	10^{-4}
	Водная вытяжка	10	60	10	-"-	3,4	6	30	50	10^{-4}
	Подсолнечное масло	10	60	10	-"-	3,4	6	30	50	10^{-4}
Метилен-хлорид	Пленка на основе гидрохлорида каучука	0,3	100	15	Рисорб зерненим 0,3-0,5 мм с 10% полиэтиленгликоль адипината	1,7	6	100	40	10^{-4}
	Водная вытяжка	10	60	10	-"-	1,7	6	100	40	10^{-4}
	Вытяжка 3% р-ра молочной кислоты	10	60	10	-"-	1,7	6	100	40	10^{-4}
	Вытяжка 3% р-ра поваренной соли	10	60	10	-"-	1,7	6	100	40	10^{-4}
Циклогексан	Водные дисперсии каучуков	10	150	30	Хромосорб W с 20% карбовакса 1500	-	4	80	50	10^{-4}
	Сыр	15	150	30	-"-	1	4	80	50	10^{-4}
Ацетон	Капсулы на основе ацетофталата целлюлозы	3	80	15	Хромотон силонизированный зерненим 0,4 мм с 15% Апиезона	1	4	100	50	10^{-4}

gost.e-ecolog.ru

-72 г. Заказ 156 Тираж 1000

Механизированное множительное производство ВНИИМПа