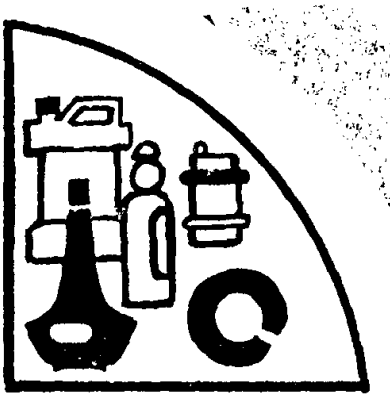
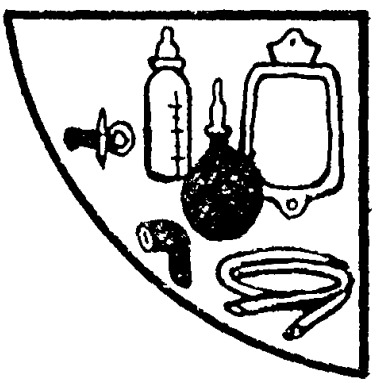
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ РЕЗИН И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ КОНТАКТА С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ





МОСКВА 1988

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР
Главное санитарно-эпидемиологическое управление

МИНИСТЕРСТВО НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Главного
Государственного санитарного
врача СССР А.И.Заиченко
№ 4077-86 10.03.1986г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель министра нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР
Н.Т.Четвериков 05.06.1986г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ РЕЗИН И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ КОНТАКТА С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ

МОСКВА -1988г.

Методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций, осуществляющих контроль за выпуском и реализацией резиновых изделий, научно-исследовательских институтов и производственных лабораторий предприятий, вырабатывающих данную продукцию.

Методические указания подготовлены:

Отделом гигиены питания Главного санэпидуправления Министерства здравоохранения СССР (Селиванова Л.В., Барабанова Т.Л.);

Всесоюзным научно-исследовательским институтом гигиены и токсикологии пестицидов (Станкевич В.В., Иванова Т.П., Казаринова Н.Ф., Прокофьева Л.Г.);

Научно-исследовательским институтом резиновых и латексных изделий (Трофимович Д.П., Шумская Н.И., Чикишев Ю.Г., Жиленко В.Н., Кузнецова Е.А., Мельникова В.В., Ольпинская Э.З., Филипшович Б.В.);

Свердловским филиалом научно-исследовательского института резиновой промышленности (Орлов З.Д., Подлесняк А.И., Потравнова А.Н.).

Методические указания разрешается размножить в необходимом количестве экземпляров.

ВВЕДЕНИЕ

Резины, благодаря высоким эластическим свойствам в широком диапазоне температур, высокой водо- и газопроницаемости, стойкости к действию ряда контактирующих сред получили широкое применение в отраслях народного хозяйства, производящих, транспортирующих и реализующих продукты питания. В то же время химическая природа эластомеров и ингредиентов, входящих в состав резины, обуславливают возможность перехода из резин в контактирующие среды веществ, способных, в ряде случаев, оказывать отрицательное влияние на здоровье людей. В связи с этим новые рецепты резин и изделия из них, предназначенные для контакта с пищевыми продуктами, допускаются к промышленному производству только с разрешения Министерства здравоохранения СССР после предварительной санитарно-гигиенической оценки. В "Методических указаниях..." даны гигиенические требования к резиновым изделиям, предназначенным для контакта с продуктами питания; порядок направления образцов на исследования; схема проведения гигиенических исследований резин; модельные среды, имитирующие основные классы пищевых продуктов; приведены условия приготовления вытяжек из резин; допустимые количества миграции (ДКМ) токсичных и опасных исходных ингредиентов, а также продуктов их превращения, способных переходить из резин в контактирующие среды; химические методы их определения; порядка оформления результатов гигиенических испытаний.

К инструкции прилагаются:

1. Список ингредиентов, разрешенных Главным санитарно-эпидемиологическим управлением МЗ СССР для изготовления резин, контактирующих с пищевыми продуктами (приложение 1).

2. Перечень веществ, которые необходимо определять в модельных средах в зависимости от рецептуры резин и допустимые количества миграции их (ДКМ).

3. Порядок проведения органолептических исследований (приложение 3).

4. Образец дегустационной карты (приложение 4).

5. Обоснование условий приготовления и проведения санитарно-химических анализов вытяжек из латексных уплотнительных паст (приложение 5).

6. Форма бланка проведенного химического анализа (приложение 6).

7. Перечень резин, разрешенных ГСЭУ МЗ СССР для контакта с пищевыми продуктами.

С опубликованием данной инструкции теряет силу, изданная ранее "Инструкция по санитарно-химическому исследованию резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами". М., 1976 № 1400 а-75 и дополнения к инструкции Министерства Здравоохранения СССР № 2483 от 8.01.81, № 123-5а/175-7 от05.04.83.

I. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

I.1. В состав резин, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, могут вводиться химические вещества только разрешенные для этих целей Министерством здравоохранения СССР (приложение I).

I.2. Использование для изготовления резин "пищевого" назначения новых химических веществ, не вошедших в "Список ..." (приложение I) допускается только с разрешения Министерства здравоохранения СССР после проведения соответствующей токсиколого-гигиенической оценки.

I.3. Рецептура и шифр выпускаемых марок резин, области их применения и дополнительная обработка изделий, должны быть согласованы с Министерством здравоохранения СССР. При условии сохранения физико-механических свойств и гигиенических показателей для резин разрешается:

- корректировка содержания наполнителей и мягчителей в пределах ±10 мас.% (за исключением фригита и фактиса темного);
- снижение дозировки вулканизующего агента до 10 мас.% от количества регламентируемого рецептурой;
- замена белой сажи БС-100 на БС-150;
- введение в рецептуру резин красителей или замена одних на другие, допущенные Министерством здравоохранения СССР для контакта с пищевыми продуктами, не более I мас.%.

I.4. Образцы резиновых изделий должны быть с однородной гладкой, сухой, нелипкой внутренней и наружной поверхностями.

Внешний вид образца не должен изменяться при воздействии на него соответствующих модельных растворов, имитирующих пищевые продукты, а также при контакте с пищевыми продуктами в процессе опытной эксплуатации.

I.5. Образцы изделий не должны вызывать изменений органолептических свойств соприкасающихся с ними пищевых продуктов или модельных сред. При оценке запаха и привкуса выше двух баллов изделия бракуются без проведения дальнейших исследований.

I.6. Резины, предназначенные для контакта с пищевыми продуктами, не должны выделять химических веществ в количествах, превышающих допустимые уровни миграции (ДУМ) (приложение 2).

I.7. Резины, разрешенные Министерством здравоохранения СССР для контакта с продуктами питания влажностью выше I5%, допускаются для изготовления резинотехнических изделий влажностью ниже I5%.

I.8. Резины и изделия из них, отвечающие требованиям п.п. I.I-I.7, считаются пригодными для контакта с пищевыми продуктами и могут использоваться по назначению. В случае несоответствия резин указанным требованиям выпуск изделия запрещается.

I.9. К импортным изделиям предъявляются те же санитарно-гигиенические требования как и к аналогичным изделиям отечественного производства.

2. ТЕКУЩИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ САНИТАРНЫЙ НАДЗОР[x)]

2.I. Текущий государственный санитарный надзор осуществляется с целью контроля за соблюдением предприятиями утвержденных рецептур резиновых изделий и технологических режимов их производства.

2.2. При осуществлении текущего санитарного надзора контролируется наличие нормативно-технической документации на резину и изделия - ГОСТ, ОСТ, ТУ, технологический регламент, рецептурная карта с разрешенной рецептурой на изделия.

---

x) Центральными лабораториями заводов осуществляется контроль за соответствием выпускаемой продукции гигиеническим требованиям по данной инструкции не реже I раза в квартал. Результаты фиксируют в виде протокола (приложение № 5).

2.3. Каждая партия, выпускаемая заводом резиновых изделий для пищевой промышленности, должна иметь сопроводительный документ (завод-изготовитель, дату выпуска, шифр резины, номер партии и соответствующий нормативно-технический документ, ГОСТ, ТУ и др.).

2.4. Территориальные санэпидстанции не реже одного раза в полугодие проводят отбор образцов резиновых изделий непосредственно на предприятиях и исследуют на соответствие гигиеническим требованиям. Для исследования берутся образцы, изготовленные по промышленной технологии:

- малогабаритные изделия с площадью поверхности до 100 $см^2$ - 20 штук;

- крупногабаритные изделия поверхностью более 100 $см^2$ - 10 штук;

- шланги, напорные рукава, резинотканевые материалы - в отрезках по 0,5 м в количестве 10 штук.

При необходимости количество отбираемых образцов может быть согласовано дополнительно.[xx] Образцы, взятые на исследование, предприятию не возвращаются. Результаты исследования доводятся до руководства предприятия не позднее 3 дней с момента окончания исследования.

2.5. К образцу должны быть приложены следующие сведения, выданные службой главного инженера предприятия:

- наименование и назначение изделия, сфера его применения, условия эксплуатации - время контакта с пищевыми продуктами, виды продуктов питания, температура эксплуатации, соотношение поверхности изделия и контактирующей среды ($S:V$);

- подробная рецептура в массовых соотношениях ингредиентов с указанием для них ГОСТ, ОСТ, ТУ и др.;

- способ изготовления, технологические режимы вулканизации и последующей производственной обработки;

- дата изготовления.

---

xx) При контроле РТД пищевого машиностроения используют изделия или пластины (для крупногабаритных деталей) размером не менее 100х100 $мм^2$ толщиной 1,5-2,5 мм в количестве 3-5 штук.

3. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. Образцы перед исследованием промывают проточной водой с помощью кусочка марли, затем прополаскивают дистиллированной водой, нагретой до температуры 50-60°С, и просушивают на воздухе.

В конкретных случаях может проводиться дополнительная обработка с учетом режимов, указанных в нормативно-технической документации.

3.2. Органолептическое исследование[x)] проводят в соответствии с приложениями № 3 и № 4.

3.3. Химические исследования проводятся в соответствии с разделом 4 и приложением № 2.

3.4. При проведении химических исследований модельные растворы подбирают с учетом основных свойств пищевых продуктов. Вытяжки готовят в соответствии с условиями моделирования, приведенными в таблице 3.1. Исследуемый образец помещают в стеклянный сосуд с притертой пробкой или плотно закрывающейся стеклянной пластинкой, заполненный модельной средой соответствующей температуры. Поверхность изделий со всех сторон должна соприкасаться с жидкостью.

При исследовании напорных рукавов, армированных шлангов, контейнеров (прорезиненных с одной стороны), модельный раствор заливают во внутрь.

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

3.6. Параллельно с вытяжкой из образцов резины подготавливают в аналогичных условиях контрольную пробу (модельная среда без резины).

3.7. После извлечения образца резины из модельной среды отмечают визуально прозрачность вытяжек, наличие в них осадка, опалесценции и окраски. При появлении изменений модельной среды образец считается неудовлетворительным и дальнейшие исследования не проводятся. Допускается слабая опалесценция для резин на основе натурального каучука.

3.8. Для выяснения возможности выделения летучих веществ из резин, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами влажностью до 15%, в эксикатор (диаметром 29 см) помещают образец резины площадью 250 $см^2$, на который кладут 100 г сухарей из белой несдоб-

---

x) Органолептические исследования производственными лабораториями не проводятся.

ной булки, и закрывают крышкой эксикатора. После экспозиции I час определяют наличие постороннего запаха пищевого продукта.

3.9. При исследовании резин, контактирующих с продуктами питания опосредованно через воздушную среду (детали для внутренней камеры домашних холодильников и т.п.), образцы помещают в герметически закрытую стеклянную емкость (эксикатор) с известным объемом. Соотношение площади поверхности образца ($см^2$) к объему воздуха ($см^3$) берется I:30.

Для холодильных промышленных установок соотношение $S:V$ согласовывается с ГИ СССР.

Длительность экспозиции – 5 суток при комнатной температуре.

Модельные среды не менее 0,5 л и пищевые продукты 0,5 л или 0,5 кг в открытых стаканах ставят внутрь эксикатора вблизи образцов резин. Извлеченные из эксикатора среды и продукты подвергаются сразу органолептическим и химическим исследованиям. Определение химических веществ проводится в соответствии с рецептурой резин по методам, изложенным в разделе 4.

4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ИЗ РЕЗИН

Исследование уровня миграции индивидуальных химических веществ проводят методом ТСХ, фотометрическим и др.

Для анализа используются реактивы квалификации "ОЧ", "ч.д.а.", "х.ч.".

4.I. Общие приемы работы методом тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Данный метод используется для определения ускорителей, стабилизаторов, пластификаторов и др. в вытяжках из резин.

4.I.I. Краткое описание метода /I-6/.

Тонкослойная хроматография занимает особое место среди методов разделения благодаря простоте и доступности оборудования. ТСХ – вид жидкостной хроматографии, в которой роль подвижной фазы (ПФ) выполняет жидкая фаза, а разделение смеси веществ происходит на тонком слое сорбента по мере ее продвижения. Анализируемые вещества наносят в одну точку на линию старта на расстоянии I,5-2 см от края хроматографической пластинки в виде пятен диаметром не более 0,5 см или полоской длиной 8-I0 мм, шириной 2-4 мм. Справа и слева от пробы наносят растворы "свидетелей" – стандартные растворы искомых веществ в количествах, соответствующих диапазону оп-

Таблица 3.I

Моделирование условий эксплуатации резин при проведении гигиенических исследований

№№ пп	Основные виды изделий	Наименование пищевых продуктов	Модельные среды x)	Условия приготовления вытяжек			
				Отношение общей поверхности резины ($см^2$) к объему модельной среды (мл)	Температура модельной среды при заливании, °С	Температура настаивания, °С	Экспозиция настаивания час
I	2	3	4	45	6	7	8
I.	Конуса доильных аппаратов	Молоко и молочные продукты (сливки, сгущенное молоко)	Дистиллированная вода	I:I0	40	40	I час
2.	Шланги, шланговые трубки доильных аппаратов, установок	-"-	0,3% раствор молочной кислоты	I:I0	40	20	I час
3.	Детали разливочных аппаратов	-"-	-"-	I:I0	40	20	I час
4.	Прокладки пастеризаторов (трубчатые, пластинчатые), прокладки сепараторов	-"-	-"-	I:I0	I00	20	I час
5.	Прокладки, уплотнители бидонов	-"-	-"-	I:I0	40	20	24 часа

Продолжение табл. 3.I

I	2	3	4	5	6	7	8
6.	Детали, прокладки, уплотнения оборудования	Молочнокислые продукты	3% раствор молочной кислоты	I:IO	20	20	24 часа
7.	Детали, уплотнительные кольца, прокладки оборудования, прокладки в бочках, патрубки шланговые, латексные уплотнительные пасты[xxx)]	Консервированные продукты: мясные, рыбные, овощные, консервированные грибы, томатопродукты, плодовые полуфабрикаты	0,5% раствор уксусной кислоты, содержащий 2% хлористого натрия	I:IO	I00	20	24 часа
8.	Детали разливочных аппаратов	Фруктово-ягодные соки, консервы	0,5% раствор лимонной кислоты	I:IO	20	20	I час
	шланги	-"-	-"-	I:IO	I00	20	I час
	крышки для домашнего консервирования	-"-	-"-	I:IO	I00	20	5 суток
9.	Детали и прокладки к кофеваркам, электросамоварам, соковаркам, термосам	Пищевые продукты в процессе термической обработки: чай, кофе и т.д.	Дистиллированная вода	I:IO	I00	20	24 часа[xx)]
I0.	Детали и прокладки к скороваркам, пищеварным котлам	Готовые блюда: супы, бульоны и т.п.	0,I% раствор уксусной кислоты, содержащий I% хлористого натрия	I:IO	I00	20	24 часа[xx)]

Продолжение табл. 3.I

I	2	3	4	5	6	7	8
II.	Детали, кольца, прокладки пастеризаторов, сепараторов, уплотнения дозировочных насосов	Жиры, жирные продукты	Дистиллированная вода	I:I0	I00	20	24 часа
			Растительное масло[xxxx]	I:I0	I00	20	24 часа
I2.	Детали разливочных аппаратов:	Вода, безалкогольные напитки	Дистиллированная вода	I:I0	20	20	I час
	шланги	Вода, безалкогольные напитки	Дистиллированная вода	I:I0	20	20	I час
	прокладки	-"-	-"-	I:I0	20	20	24 часа
I3.	Детали разливочных аппаратов:	Пиво	6% раствор этилового спирта	I:I0	20	20	I час
	Шланги	Пиво	-"-	I:I0	20	20	I час
I4.	Детали разливочных аппаратов:	Вино	20% р-р этилового спирта	I:I0	20	20	I час
	прокладки	Вино	-"-	I:I0	20	20	24 часа
	шланги	Вино	-"-	I:I0	20	20	I час
I5.	Детали разливочных аппаратов	Водка, коньяк, др. алкогольные напитки	40% р-р этилового спирта	I:I0	20	20	I час
	Прокладки оборудования	То же	То же	I:I0	20	20	24 часа
	Шланги	-"-	-"-	I:I0	20	20	I час

Продолжение табл. 3.I

I	2	3	4	5	6	7	8
I6.	Детали оборудования пищевого машиностроения при соотношении общей поверхности резинового изделия ($см^2$) к объему среды (мл) в течение часа	Меласса	3% р-р молочной кислоты				
		Крахмальное молоко	Дистиллированная вода				
		Дрожжевая суспензия	То же				
		Глютен кукурузный, пшеничный	-"-				
		Другие среды и соответствующие им модельные р-ры согласно п.п. I-I5 настоящей таблицы					
	I:I00			I:I0	В соответствии с условиями эксплуатации	20	I час
	I:I000 и более			I:I00		20	I час

Примечания: х) Во всех случаях проведения санитарно-химических исследований вытяжек обязательной модельной средой является дистиллированная вода.

хх) Прокладки к кастрюлям-скороваркам и пищевым котлам заливают кипящей модельной средой, кипятят в течение одного часа, а затем настаивают при комнатной температуре в течение 3-х часов, после чего проводят исследования.

ххх) Латексную уплотнительную пасту для консервных банок испытывать согласно приложению 5.

хххх) Перед приготовлением вытяжек растительное масло фильтруют через складчатый фильтр в воронке с подогревом или в сушильном шкафу при температуре 35-40°С.

ределяемых концентрацией. Разделение проводят в хроматографической камере, на дно которой налит слой ПФ толщиной около 0,5 см.

После подъема ПФ примерно на 10 см пластинку вынимают, отмечают границу подъема ПФ (линия фронта растворителя) и сушат на воздухе.

Определяемые вещества на пластинке обнаруживают одним из двух способов:

1) пластинку просматривают в УФ свете при длинах волн 254 или 366 нм, отмечая цвет и контуры светящихся пятен;

2) пластинку опрыскивают (проявляют) соответствующими для каждого класса соединений проявляющими реагентами. Определяемые вещества проявляются в виде окрашенных пятен. Положение пятен на хроматограмме характеризуется величиной R_f .

R_f - является качественной характеристикой положения вещества специфичной для него в выбранных хроматографических условиях.

R_f - это отношение расстояния между стартом и центром зоны (пятна) к расстоянию от старта до фронта растворителя. На рис. I представлена хроматограмма и расчет величины R_f

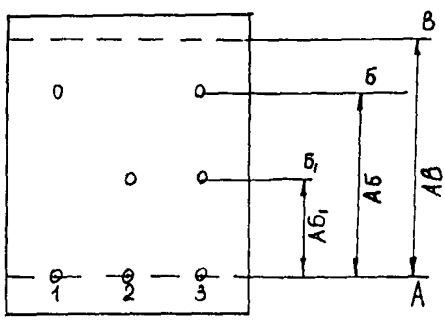


Рис. I Схема разделения смеси **вещества**

А - линия старта
Б и $Б_I$ - центры локализации зон (пятен) веществ
В - линия фронта
I, 2 - точки нанесения индивидуальных веществ ("свидетели")
3 - точка нанесения смеси веществ I,2

$$R_f = \frac{АБ}{АВ} \qquad R_{f_1} = \frac{АБ_1}{АВ}$$

Идентификацию веществ проводят путем сравнения окраски пятен и величины R_f пробы с окраской пятен и величиной "свидетелей". Наличие на пластинке при хроматографировании пробы пятна, совпадающего по величине R_f и окраски с пятном "свидетеля" указывает на присутствие искомого соединения.

4.2. Количественное определение анализируемых веществ.

Содержание вещества в пробе на хроматограмме определяют двумя путями:

I) путем визуального сравнения размера и интенсивности окраски определяемого вещества в пробе с интенсивностью окраски и размером пятен "свидетелей" и выражают по формуле:

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

где: A - искомое количество вещества в вытяжке, мг/л;

a - количество вещества в исследуемом объеме в мг, вычисленное как среднее по результатам не менее двух определений;

V - объем вытяжки, взятой для экстракции, мл.

2) по графику зависимости между логарифмом количества вещества в пробе и корнем квадратным из площади пятна $\lg A = \sqrt{S}$. Для построения градуировочного графика готовят серию растворов с точно известной концентрацией (5-6 концентраций). 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.

Количественное определение можно также осуществлять по измерению интенсивности отраженного света с помощью денситометрии по калибровочному графику или калибровочному коэффициенту. Для этой цели используют приборы - денситометры типа ERI-65m (производство ГДР), БИАН-170 (отечественного производства) и др.

Запись спектрограмм ведут согласно инструкции, прилагаемой к прибору.

5. ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫТЯЖЕК ИЗ РЕЗИН

Вытяжки из резин готовят по п. 3.4 в соответствии с табл. 3.I.

Приборы и посуда

I. Весы аналитические типа ВЛА-200 по ГОСТ 24104-80Е и др.

2. Шкаф сушильный, лабораторный по ГОСТ 7365-55 и др.

3. Эксикатор без крана по ГОСТ 25336-82Е.

4. Прибор для отгонки при нормальных условиях и в вакууме, все на шлифах (круглодонные колбы на 100-200 мл по ГОСТ 25336--82Е; насадка Вюрца по ГОСТ 25336-82Е; холодильник Либиха по ГОСТ 25336-82Е: аллонж по ГОСТ 25336-82Е; капилляр).

5. Баня водяная по ГОСТ 9147-80.

6. Цилиндры измерительные по ГОСТ 1770-74Е, вместимостью 10-250 $см^3$.

7. Ступки фарфоровые по ГОСТ 9147-73.

8. Термометры лабораторные по ГОСТ 2823-73 от 0° до $100^{\circ}С$ с ценой деления $1^{\circ}С$.

9. Насос водоструйный по ГОСТ 25336-82Е.

10. Делительные воронки по ГОСТ 25336-82Е вместимостью 200-500 $см^3$.

11. Лампа с максимумом ультрафиолетового излучения 253,7 нм со светофильтрами типа БС-3 (пропускание до 270 нм), БС-4 (пропускание до 280 нм) и УФС-3 (пропускание до 366 нм) по нормативно-технической документации.

12. Камера для хроматографирования - прямоугольный или цилиндрический сосуд с притертой крышкой, размеры камеры должны обеспечивать размещение в ней необходимых для проведения испытаний хроматографических пластин.

13. Опрыскиватель с тонким распылителем (пульверизатор).

14. Микрошприц или микропипетка с оттянутым капилярным концом, вместимостью 0,01 $см^3$, капилляры стеклянные для нанесения проб.

15. Пипетки градуированные по ГОСТ 20292-74, вместимостью от 0,1 до 100 $см^3$.

16. Стаканы стеклянные по ГОСТ 10394-72, вместимостью 100-500 $см^3$.

17. Колбы измерительные по ГОСТ 1770-74, вместимостью 25-1000 $см^3$.

18. Сита по ГОСТ 3584-73 (не менее 100-120 меш.).

19. Пробирки стеклянные по ГОСТ 25336-82Е.

20. Камера для опрыскивания пластинок - стеклянный колпак диаметром 200-500 мм.

21. Колбы конические Бунзена по ГОСТ 25336-82Е, толстостенные с боковым отводом (для фильтрования).

22. Стеклянные сосуды с притертой пробкой или плотно закрывающейся стеклянной пластинкой. (Емкости для приготовления вытяжек из резин).

23. Колбы конические Эрленмейера по ГОСТ 10394-72, вместимостью 250 $см^3$.

24. Фотоэлектроколориметр (ФЭК 56М или другого типа).

25. Спектрофотометр (СФ-4, 16, 26 "Спекорд" и др.).

26. Пластинки с тонким слоем сорбента.

В практике работы методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) используют пластинки с тонким слоем сорбента, выпускаемые промышленностью и приготовленные в лабораторных условиях.

26.1. Пластинки типа Силуфол ("Silufol"), выпускаемые ЧССР и другие.

26.2. Приготовление пластинок в лабораторных условиях:

26.2.1. С тонким слоем силикагеля. В ступке смешивают 6,9 г предварительно растертого и просеянного через сито 100 меш. силикагеля КСК (ГОСТ 3956-76), 0,7 г медицинского гипса с 18 мл дистиллированной воды, которую добавляют небольшими порциями при перемешивании. Смесь тщательно растирают до получения сметанообразной массы и приготовленную сорбционную массу равномерно наносят на чистую сухую поверхность стеклянных пластин[x)] (примерно 3-5 штук) размером 90х120 мм или 120х180 мм. Сушат пластинки на воздухе при комнатной температуре на горизонтальной поверхности в течение суток, хранят в эксикаторе над слоем силикагеля;

26.2.2. с тонким слоем оксида алюминия (закрепленный слой). Приготовление пластинок с тонким слоем оксида алюминия: 25 г оксида алюминия (для хроматографии II степени активности) и 1,25 г гипса предварительно просеянного через сито 100 меш., смешивают в ступке и растирают с 500 мл дистиллированной воды до получения однородной массы. Массу наносят равномерным слоем на 10-12 стеклянных пластинок и сушат на воздухе на горизонтальной поверхности;

26.2.3. с тонким слоем оксида алюминия (незакрепленный слой). На стеклянную пластинку 80х120 мм насыпают оксид алюминия и разравнивают ее металлическим шпателем, который имеет на концах утол-

---

x) Стеклянные пластинки тщательно моют водой, содой, хромовой смесью, дистиллированной водой и сушат в вертикальном положении.

щие по радиусу, равное I мм.

5.I. Экстракция вытяжек для анализа методом ТСХ[x)].

Для извлечения и концентрирования отдельных компонентов из вытяжки применяют метод экстракции.

Определенный объем вытяжки экстрагируют органическим растворителем в длительной воронке. Условия экстракции индивидуальных соединений описаны в соответствующих методиках.

5.2. Определение ускорителей вулканизации и продуктов их превращения.

При изготовлении "пищевых" резин и изделий из них наиболее широко применяют следующие классы ускорителей вулканизации: тиурамы и дитиокарбаминаты (производные дитиокарбаминовой кислоты), тиазолы, сульфенамиды, гуанидины (дифенилгуанидин). В данном разделе представлены методики определения ускорителей и возможных продуктов их превращения в вытяжках из резин (приготовление вытяжек п. 3.4 табл. 3.I) методом ТСХ (п. 4.I).

5.2.I. Определение ускорителей вулканизации производных дитиокарбаминовой кислоты.

Краткая характеристика ускорителей представлена в табл. 5.I.

В резинах, содержащих тиурамные ускорители, при вулканизации в присутствии окиси цинка образуются цинковые соли дитиокарбаминовой кислоты, соответствующие введенному ускорителю. При термическом распаде ускорителей, производных дитиокарбаминовой кислоты, возможно образование вторичных аминов (определение моноэтиланилина описано в п. 5.2.2).

Необходимые реактивы

I. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.

2. Диоксан по ГОСТ I0455-80.

3. Циклогексан по ГОСТ I4198-78.

4. Четыреххлористый углерод, ГОСТ 20288-74.

5. Дитизон по ГОСТ I0165-79; 0,05% раствор в четыреххлористом углероде.

6. Метилен хлористый по ГОСТ 9968-73.

7. Гексан по ТУ 6-09-3375-78.

---

x) Все необходимые для анализа реактивы и подвижные фазы представлены в методиках определения индивидуальных веществ.

8. Бензол по ГОСТ 5955-75.

9. Эфир диэтиловый (серный) по ГОСТ 2.2300-76.

10. Натр едкий по ГОСТ 2263-79, 40%-ный раствор.

11. Медь сернокислая по ГОСТ 4165-78, 5% водный раствор.

12. Висмут азотнокислый основной по ГОСТ 1021-76.

13. Кислота уксусная по ГОСТ 61-75 ледян., 10% раствор.

14. Калий иодистый по ГОСТ 4232-74.

15. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

16. 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид по ТУ 6-09-05-889-78, 1% спиртовой раствор.

17. Нингидрин по ТУ 6-09-2737-75.

18. Кадмий уксуснокислый по ГОСТ 5824-79.

19. Медь азотнокислая по ТУ ГКХ-РУ-1816-62.

20. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-72.

21. Системы подвижных фаз:

21.1. Смесь диоксана и циклогексана (3:7).

22.2. Смесь бензола и хлористого метилена или хлороформа (4:1).

21.3. Смесь гексана и хлористого метилена (2:3).

21.4. Смесь четыреххлористого углерода и диэтилового эфира (24:1).

21.5. Метилен хлористый или хлороформ (2-х ступенчатое хроматографирование).

22. Проявляющие (окрашивающие) реагенты.

22.1. Дитизон - 0,05% раствор в четыреххлористом углероде.

22.2. Реактив Драгендорфа.

Способ приготовления:

Реактив А. Растворяют 0,85 г основного азотнокислого висмута в 10 мл ледяной уксусной кислоты и 40 мл дитсиллированной воды.

Реактив Б. Растворяют 8 г иодистого калия в 20 мл дистиллированной воды.

Смешивают растворы А и Б. Полученный раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Реактив В. Готовят непосредственно перед употреблением: к 1 мл смеси растворов А и Б добавляют 10 мл дистиллированной воды, 2,0 мл ледяной уксусной кислоты и затем по каплям концентрированную соляную кислоту, пока раствор не станет прозрачным.

Раствор В используют для проявления хроматограммы, устойчив несколько дней.

22.3. 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид - I%-ный спиртовой раствор.

22.4. Модифицированные растворы нингидрина.

Способы приготовления

I. Раствор I - 0,I г нингидрина растворяют в 50 мл этилового спирта и добавляют I0 мл ледяной уксусной кислоты.

Раствор 2 - 0,5 г меди азотнокислой растворяют в 50 мл этилового спирта.

Перед употреблением смешивают растворы I и 2 в соотношении 50:3.

II. 0,5 г нингидрина и 0,5 г кадмия уксуснокислого растворяют в I00 мл I0%-ного раствора уксусной кислоты в этиловом спирте.

22.5. Медь сернокислая - 5-%-ный раствор водный.

23. Стандартные растворы ускорителей в хлороформе с концентрацией I00 мкг/мл.

Ход определения

Для определения ускорителей I00 мл вытяжки экстрагируют в делительной воронке 3 раза по 5 минут, используя 20 мл хлороформа на каждую экстракцию. После каждой экстракции смеси дают расслоиться. Объединенные хлороформенные экстракты собирают в колбу для отгонки растворителя или в выпарительную чашку, профильтровав их через сухой бумажный фильтр.

Затем из экстракта удаляют растворитель до объема 0,I-0,3 мл (из колбы растворитель отгоняют с холодильником Либиха на водяной бане с температурой 85°С, из чашки - испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу).

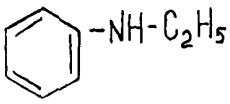
Хроматографирование на пластинках (силикагель + гипс) или типа "Силуфол" осуществляется по п. 4.I, используя при этом ПФ и окрашивающие реагенты, представленные в п.п. 2I, 22 перечня необходимых реактивов и сводной табл. 5.2. Количественное определение осуществляют по п. 4.2. Предел обнаружения 0,025 мг/л.

5.2.2. Определение моноэтиланилина

Моноэтиланилин - продукт термического распада вулкацита-П--экстра-Н.

Моноэтиланилин - жидкость от желтого до светлокоричневого

цвета (перегнанный - бесцветен) с молекулярной массой 121,18, структурной формулой



Растворим в органических растворителях, умеренно в воде, не растворим в щелочах.

Необходимые реактивы

1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
2. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.
3. Метилен хлористый по ГОСТ 9968-73.
4. Бензол по ГОСТ 5955-75.
5. 2,6-дихлорхинон-4-хлорамид по ТУ 6-09-05-889-78.
6. п-нитроанилин по ТУ 6-09-258-77.
7. Натрий азотистокислый (нитрит натрия) по ГОСТ 4197-74.
8. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.
9. Подвижная фаза: смесь хлороформа, хлористого метилена и бензола (10:10:30).
10. Проявляющие (окрашивающие) реагенты.

10.1. 2,6-дихлорхинон-4-хлорамид - 1%-ный спиртовой раствор (хранить в темном месте, устойчив в течение двух недель).

10.2. Диазотированный п-нитроанилин.

Способ приготовления: 0,7 г п-нитроанилина растворяют в 9 мл концентрированной соляной кислоты и затем доводят объем раствора до 100 мл дистиллированной водой. Непосредственно перед употреблением 4 мл раствора п-нитроанилина по каплям и при охлаждении добавляют к 5 мл 1%-ного водного раствора нитрита натрия.

Определение моноэтиланилина

Экстрагирование моноэтиланилина из вытяжек проводят как и при определении ускорителей по п. 5.2.1. Вытяжки кислого характера перед экстракцией подщелачивают 40%-ным раствором едкого натра до pH - 10-11 по универсальной индикаторной бумаге. Сконцентрированный до 0,1-0,2 мл хлороформенный раствор моноэтиланилина переносят на хроматографическую пластинку, хроматографируют в подвижной фазе п. 9.

Таблица 5.I

Краткая характеристика ускорителей производных дитиокарбаминовой кислоты

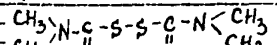
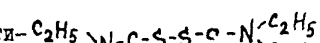
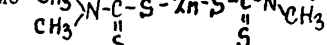
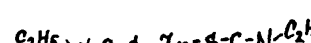
№№ пп	Техническое название	Химическое название	Структурная формула	Молекулярная масса	Агрегатное состояние	Температура плавления, °С	Растворимость
I.	Тиурам Д	Тетраметилтиурам дисульфид		240,4I	Порошок белый с серым оттенком	I56	Растворим: в хлороформе, скипидаре, бензоле, сероуглероде
2.	Тиурам Е	Тетраэтилтиурам дисульфид		296,52	Порошок белого цвета	I73	Растворим: в хлороформе, бензоле, ограниченно в бензине, спирте
3.	Тиурам ЭФ	Диэтилдифенил тиурамдисульфид		392,6I	Порошок белого цвета с кремовым оттенком	I74	Растворим: в бензоле, ацетоне, хлороформе
4.	Цимат	Диметилдитиокарбаминат цинка		3I3,86	Порошок белого цвета	240-250	Растворим: в разбавленных щелочах, плохо растворим в ароматических и хлорированных растворителях
5.	Этилцимат	Диэтилдитиокарбаминат цинка		36I,89	Порошок белого цвета	I73-I74	Растворим: в хлороформе, бензоле
6.	Вулкацит-П--экстра-Н	Диэтилдифенилдитиокарбаминат цинка		457,99	Порошок белого цвета	205-208	Растворим: в бензоле, хлороформе

Таблица 5.2

Условия определения ускорителей производных дитиокарбаминовой кислоты методом тонкослойной хроматографии

Определяемое соединение	Сорбент	Величина R_f в подвижных фазах					Окраска пятна на хроматограмме с проявляющим реагентом			
		Бензолхлористый метилен (или хлороформ) 4:1	Гексанхлористый метилен 2:3	Диоксан циклогексан 3:7	Хлористый метилен или хлороформ (2-х ступенчатое хроматографирование)x)	Хлористый метилен, бензол, гексан, I:I:0,5	Дитизон	Модифицированный реагент или раствор серокислой меди	Реактив Драгендорфа	2,6-дихлорхинон-4 хлоримид (прогрев при 100-105°) в течение 10 мин
Тиурам Д	Силикагель + Гипс, "Силуфол" (закрепленный слой)	0,24±0,04	–	–	0,32±0,04	–	–	желто-зеленая	красная	красно-коричневая
Цимат		0,51±0,04	–	0,40±0,02	0,56±0,04	–	малиновая	зелено-коричневая		
Тиурам Е		0,41±0,04	–	–	–	–	–	Желто-зеленая		
Этилцимат		0,71±0,04	–	0,60±0,02	–	–	малиновая	зелено-коричневая		
Тиурам ЭФ		–	0,34±0,02	–	–	0,30±0,02	–	желто-зеленая		
Вулкацит-П-экстра-Н		–	0,49±0,02	0,54±0,02	–	0,45±0,02	малиновая	зелено-коричневая		

Примечание: x) Двухступенчатое (или 2-х кратное) хроматографирование – пластинку выдерживают в камере доподъема ПФ на 4-5 см, вынимают, высушивают и затем опять (повторно) хроматографируют до подъема ПФ на 10-12 см.

При проявлении диазотированным пара-нитроанилином - окраска пятна оранжевая, а при проявлении 2,6 дихлорхинон-4-хлоримидом - синяя, величина R_f в используемой подвижной фазе равна 0,55±0,02.

Предел обнаружения - 0,05 мг/л.

5.2.3. Определение ускорителей производных 2-меркаптобензтиазола

К производным 2-меркаптобензтиазола относятся ускорители вулканизации класса тиазола и сульфенамида. В табл. 5.3 дана краткая характеристика применяемых ускорителей производных 2-меркаптобензтиазола.

В процессе вулканизации в резинах, содержащих ускорители класса тиазола и сульфенамида, наиболее вероятными продуктами их превращения являются каптакс и альтакс. Эти соединения необходимо определять при исследовании любых "пищевых" резин, в рецептуре которых используются ускорители производных 2-меркаптобензтиазола.

Необходимые реактивы и растворы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.
2. Метилен хлористый по ГОСТ 9968-73.
3. Висмут азотнокислый основной по ГОСТ 10211-76.
4. Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61-75.
5. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
6. Калий иодистый по ГОСТ 4232-74.
7. 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид по ТУ 6-09-05-889-78.
8. Кислота лимонная по ГОСТ 908-79Е.
9. Ацетон по ГОСТ 2603-79.
10. Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75.
11. Бромфеноловый синий, индикатор по ТУ МГУХП 71-59.
12. Водно-ацетоновый раствор - смесь воды и ацетона, в соотношении 1:3.
13. Натрий сернокислый, безводный по ГОСТ 4166-76.
14. Подвижные фазы:

14.1. Метилен хлористый

14.2. Хлороформ

15. Проявляющие (окрашивающие) реагенты.

I5.I. Реактив Драгендорфа (способ приготовления см. п. 5.2.I, п.п. 22.2).

I5.2. 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид - I%-ный спиртовой раствор.

I5.3. Смесь растворов серебра азотнокислого и бромфенолового синего.

Способ приготовления

Раствор А - 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в I00 мл водно-ацетоновой смеси.

Раствор Б - 0,05 г бромфенолового синего растворяют в I0 мл ацетона.

Полученный раствор Б смешивают с 90 мл раствора А и хранят в темной хорошо закрытой склянке в прохладном месте. Срок хранения 2 недели.

Таблица 5.3

Краткая характеристика ускорителей производных 2-меркаптобензтиазола

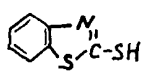
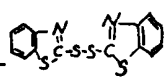
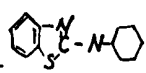
Техническое название	Химическое название	Структурная формула	Молекулярная масса	Агрегатное состояние	Температура плавления, °С	Растворимость
I	2	3	4	5	6	7
Каптакс, тиазол БМ	2-меркаптобензтиазол		I67,25	Порошок от светло-желтого до желтого цвета	I70-I80	Растворим: в бензоле, хлороформе, ацетоне, щелочах; не растворим: в бензине, холодной воде, слабо растворим в горячей воде
Альтакс, тиазол 2 МБС	Ди-(2-бензтиазолил)-дисульфид		332,5	Порошок от белого до светло-желтого цвета	I75	Растворим: в бензоле, толуоле, хлороформе, сероуглероде. Слабо растворим: в спирте, воде, разбавленных кислотах
Сульфенамид Ц	N-циклогексил-2-бензтиазолил сульфенамид		258,36	Порошок кремового или желто-белого цвета	I03	Растворим почти во всех органических растворителях. Не растворим в воде, разбав. кислотах и щелочах

Таблица 5.4

Условия хроматографического определения ускорителей производных 2-меркаптобензтиазола

Определяемое соединение	Сорбент	Величина R_f в подвижной фазе: Хлористый метилен или хлороформ	Окраска пятен с проявляющими реагентами: 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид	Реактив Драгендорфа	Бромфеноловый синий с азотнокислым серебром	Предел обнаружения, мг/л	Примечание
Каптакс	Силикагель + гипс, "Силуфол"	0,26±0,02	оранжево-красная	красно-оранжевая	Лиловая	0,02-0,03	Пластинки с 2,6-дихлорхинонхлоримидом выдерживаются в течение 5-10 мин при температуре 100-105°С
Альтакс		0,40±0,02	желтая	красно-оранжевая		0,03-0,05	
Сульфенамид Ц		0,49±0,02	желто-оранжевая	малиновая		0,03-0,08	

Ход определения

Для определения ускорителей 100 мл вытяжки экстрагируют в делительной воронке 2 раза по 5 минут, используя 20 мл хлороформа на каждую экстракцию. После каждой экстракции смеси дают расслоиться. Объединенные хлороформенные экстракты собирают в колбу для отгонки растворителя или в выпарительную чашку, профильтровав их через сухой бумажный фильтр.

Затем из экстракта удаляют растворитель до объема 0,1-0,3 мл (из колбы растворитель отгоняют холодильником Либиха на водяной бане с температурой 85°С, из чашки - испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу).

Хроматографирование на пластинках (силикагель + гипс) или типа "Силуфол" осуществляется по п. 4.1, используя при этом ПФ и окрашивающие реагенты, представленные в п.п. 14, 15 и сводной таблицы 5.4.

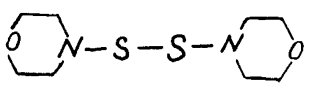
В таблице 5.4. представлены условия хроматографического определения ускорителей производных 2-меркаптобензтиазола. Количественное определение осуществляют по п. 4.2.

Предел обнаружения указан в табл. 5.4.

5.2.4. Определение дитиодиморфолина

Дитиодиморфолин относится к классу серусодержащих ускорителей и используется в латексных и резиновых смесях.

Дитиодиморфолин - порошок белого цвета с молекулярной массой 236, температурой плавления от 120 до 124°С. Структурная формула



Дитиодиморфолин растворим в ацетоне, спирте, при нагревании в дихлорэтане, хлороформе, бензоле, этиловом эфире, практически не растворим в воде.

Реактивы и растворы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.
2. Гексан по МРТУ 6-09-3375-78 или ТУ 6-09-4520-77.
3. Нингидрин по МРТУ 6-09-2726-65.
4. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-72.
5. Уксусная кислота лед. по ГОСТ 61-75

6. Медь азотнокислая по ТУ ГКХ-РУ-I8I6-62.

7. Калий иодистый по ГОСТ 4232-74.

8. Крахмал растворимый по ГОСТ I0I63-76.

9. Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490-75.

I0. Кислота соляная по ГОСТ 3II8-77.

II. Дитиодиморфолин, перекристаллизованный.

I2. Стандартный раствор дитиодиморфолина в хлороформе концентрацией I00 мкг/мл.

I3. Система подвижной фазы - смесь хлороформа с гексаном в соотношении I,75:I.

I4. Проявляющие реагенты:

I4.I. Модифицированный раствор нингидрина (приготовление см. п. 5.2.I).

I4.2. Калий - йод-крахмальный реагент. Способ приготовления:

Раствор А - 0,25 г иодистого калия растворяют в 25 мл дистиллированной воды.

Раствор Б - 0,75 г крахмала растворимого заваривают в 25 мл кипящей дистиллированной воды.

Растворы смешивают перед употреблением в соотношении I:I.

I5. Хлорная камера: в эксикатор с притертой крышкой и фарфоровой вставкой заливают смесь водных растворов перманганата калия (3%) и соляной кислоты (I0%) в соотношении I:I так, чтобы раствор находился ниже уровня фарфоровой вставки не менее, чем 2 см.

I6. Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

Ход определения

Экстрагирование и хроматографирование дитиодиморфолина из вытяжек проводят по п. 5.2.I, используя ПФ и растворы, указанные в перечне реактивов п.п. I3, I4. При использовании калий-иод-крахмального реагента пластинку перед обработкой последним помещают на 5 минут в камеру с хлором, а затем сушат на воздухе до полного исчезновения запаха хлора. Дитиодиморфолин обнаруживается при этом в виде пятен темно-синего цвета. При использовании нингидрина пластинку прогревают при температуре I00°С в течение 5 минут. Дитиодиморфолин проявляется в виде пятен окрашенных в ярко-малиновый цвет.

R_f -дитиоморфолина - 0,35±0,03

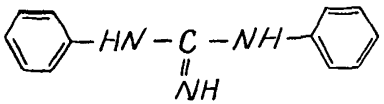
Количественное определение проводят по п. 4.2.

Предел обнаружения - 0,03 мг/л.

5.2.5. Определение дифенилгуанидина

Дифенилгуанидин - наиболее распространенный ускоритель класса гуанидинов.

Дифенилгуанидин - кристаллический порошок белого цвета с молекулярной массой 2II,26, температурой плавления I5I,5°С. Структурная формула



Дифенилгуанидин растворим в хлороформе, толуоле, бензоле, ацетоне, спирте. Практически не растворим в воде, бензине.

Необходимые реактивы и растворы

I. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.

2. Спирт этиловый по ГОСТ I8300-72.

3. Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, 25% раствор.

4. Ацетон по ГОСТ 2603-79.

5. Кали едкое по ГОСТ 24363-80 или едкий натр по ГОСТ 4328-77.

6. Натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84-76.

7. Кислота соляная по ГОСТ I3I8-78 раствор в воде I:I.

8. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

9. Стандартный раствор дифенилгуанидина в хлороформе с концентрацией I00 мкг/мл.

I0. Подвижная фаза:

Смесь ацетона и аммиака 99:I,0.

II. Проявляющие (окрашивающие)реагенты :

I2. 2,6-дихлорхинон-4 хлоримид - I% спиртовой раствор.

I3. Гипохлорид натрия.

Способ приготовления: I00 г хлорной извести и I00 мл дистиллированной воды перемешивают в течение I5 мин, добавляя при перемешивании раствор углекислого натрия (70 г углекислого натрия в I70 мл дистиллированной воды), после этого масса густеет

и затем разжимается. Раствор дважды фильтруют через обеззоленный фильтр. Хранят раствор в темной склянке.

Ход определения

а) Для водных и модельных растворов нейтрального характера.

50-100 мл вытяжки экстрагируют хлороформом, используя 20,10 и 10 мл хлороформа на каждую экстракцию.

Хлороформенный слой отделяют, объединяют хлороформенные экстракты и промывают их водным раствором соляной кислоты 3 раза по 40 мл на каждую промывку. Кислые водные экстракты отделяют от хлороформа, объединяют их и подщелачивают 40% раствором едкого натра до pH = 10-11,0 по универсальной индикаторной бумаге. Затем ДФГ снова экстрагируют из полученного раствора так, как это описано выше.

Хлороформенные экстракты сливают в фарфоровую чашку или в колбу и удаляют растворитель до объема 0,1-0,3 мл (из колбы растворитель отгоняют с холодильником Либиха на водяной бане с температурой 85°С, из чашки испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу). Хроматографирование на пластинках (силикагель + гипс) или типа "Силуфол" осуществляется по п. 4.1, используя при этом ПФ и окрашивающие реагенты, представленные в пунктах 10, 11. Идентификация и количественное определение - по п. 4.2.

б) Вытяжки кислого характера подщелачивают до pH = 10-11,0.

Далее проводят экстракцию хлороформом и хроматографируют по п. 5.2.5 (а).

Дифенилгуанидин на пластинках при использовании гипохлорита натрия обнаруживается в виде пятен коричневого цвета. R_f-дифенилгуанидина - 0,36±0,03. Предел обнаружения 0,05 мг/л.

5.3. Определение стабилизаторов (антиоксидантов)

Стабилизаторы применяют для защиты резин "пищевого" назначения и каучуков, применяемых для их изготовления, от различных видов старения и деструкции. В качестве стабилизаторов используют соединения фенольного и аминого типа. Стабилизаторы и возможные продукты их превращения могут мигрировать из резин в контактируемые среды, что обуславливает необходимость их определения в вытяжках при гигиенической оценке "пищевых" марок резин.

Характеристика наиболее широко применяемых для "пищевых" резин стабилизаторов представлена в табл. 5.5.

Необходимые реактивы и растворы

I. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.

2. Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74.

3. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-72.

4. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

5. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

6. Эфир диэтиловый (серный) по ГОСТ 22300-76.

7. Натр едкий по ГОСТ 4328-77.

8. Кислота фосфорно-молибденовая, по ТУ 6-09-3540-79.

9. 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид по ТУ 6-09-05-889-78.

I0. Толуол по ГОСТ 5789-78.

II. Гептан нормальный по ГОСТ 25828-83.

I2. Метилен хлористый по ГОСТ 9968-73.

I3. п-нитроанилин, ТУ 6-09-258-77.

I4. Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197-74.

I5. Системы подвижных фаз:

I5.I. Четыреххлористый углерод.

I5.2. Смесь четыреххлористого углерода и эфира диэтилового в соотношении 9:I.

I5.3. Смесь гептана и толуола в соотношении I:I.

I6. Проявляющие (окрашивающие) реагенты:

I6.I. Кислота фосфорно-молибденовая - I0%-ный раствор спиртовой.

I6.2. 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид - I%-ный спиртовой раствор.

I6.3. Диазотированный п-нитроанилин (способ приготовления см. п. 5.2.2).

I7. Аммиачная камера: в эксикатор с притертой крышкой и фарфоровой вставкой наливают водный раствор аммиака так, чтобы раствор находился ниже уровня фарфоровой вставки не менее , чем на 2 см.

I8. Стандартный раствор агидола-I в хлороформе с концентрацией I00 мкг/мл.

I9. Стандартный раствор П-23 в хлороформе с концентрацией I00 мкг/мл.

20. Стандартный раствор нафтама-2 в хлороформе с концентрацией I00 мкг/мл.

Таблица 5.5

Краткая характеристика антиоксидантов

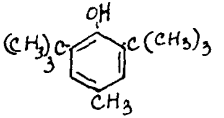
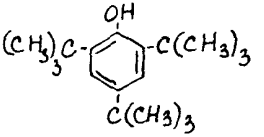
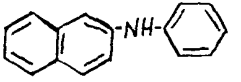
Техническое название	Химическое название	Структурная формула	Молекулярная масса	Агрегатное соотояние	Температура плавления, °С	Растворимость
I. Агидол-I (ионол, ВНТ-бутилокситолуол, алкофен БП)	4-метил-2,6-дитрет-бутилфенол		220,36	Кристаллический порошок белого цвета	70	Растворим в большинстве органических растворителей. Не растворим в воде и щелочах
2. Противостаритель П-23 (алкофен ББ)	2,4,6-тритрет-бутилфенол		262,43	Кристаллический порошок со светло-зеленым оттенком	I35	Растворяется в большинстве органических растворителей. Не растворяется практически в воде, водных растворах щелочей и кислот
3. Нафтам-2 (неозон Д)	-фенил- - нафтиамин		219,20	Кристаллический порошок от белого до бежевого цвета	I08	Растворяется в большинстве органических растворителей, не растворим в воде

Таблица 5.6.

Условия определения антиоксидантов методом хроматографии в тонком слое сорбента

Определяемое вещество	Сорбент	Величина R_f в подвижных фазах			Окраска пятна на хроматограмме с окрашивающим реагентом			Предел обнаружения, мг/л	Примечание
		Четыреххлористый углерод	Четыреххлористый углерод-эфир 9:1	Гептан-толуол 1:1	2,6-дихлорхинон-4-хлоримид	Диазотированный п-нитроанилин	Фосфорномолибденовая кислота		
Агидол-1 (ионол)	Силикагель "силуфол"	0,78±0,02 0,80±0,02	–	0,61±0,03	–	–	Синяя (после выдержки в парах аммиака	0,05	После опрыскивания выдерживают 0,5 мин в парах аммиака
Противостаритель П-23	Силикагель "силуфол"	0,78±0,02 0,80±0,02	–	0,70±0,03	–	–	–"–	0,05	
Нафтам-2 (неозон Д)	Силикагель	–	0,73±0,02	–	сине-фиолетовая	малиновая	–	0,01	

Ход определения

Для определения антиоксидантов фенольного типа - ионола, алкофена ББ, нафтама-2; 200 мл вытяжки экстрагируют 2 раза по 5 минут, используя 50 мл хлороформа. Объединенный экстракт концентрируют путем отгонки растворителя с холодильником Либиха на водяной бане с температурой 85°С, из чашки - испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу.

Хроматографирование проводят по п. 4.I, используя ПФ и окрашивающие реагенты, представленные в перечне и табл. 5.6.

Для определения антиоксиданта аминного типа (нафтама-2), I00 мл водной вытяжки экстрагируют трижды свежими порциями хлороформа или хлористого метилена, используя 20 мл на каждую экстракцию.

Объединенные экстракты сушат над сернокислым натрием и упаривают до объема 0,I-0,3 мл (но не досуха) на водяной бане, температура которой не превышает 80°С. Хроматографирование проводят по п. 4.I, используя ПФ и окрашивающие реагенты, представленные в перечне необходимых реактивов и табл. 5.6.

При исследовании модельных растворов кислого характера вытяжки подщелачивают несколькими каплями 40% раствора едкого натра до pH ~ 8 по универсальной индикаторной бумаге.

Идентификацию и количественное определение проводят по п.4.2.

5.4. Определение пластификаторов эфиров фталевой кислоты (дибутил- и диоктилфталатов)[x)]

Краткая характеристика пластификаторов представлена в табл. 5.7.

Таблица 5.7

Краткая характеристика пластификаторов

Техническое название	Химическое название	Структурная формула	Молекулярная масса	Агрегатное состояние	Растворимость
ДБФ	Дибутилфталат		278,34	Бесцветная маслянистая жидкость	Этанол, хлороформ, ацетон и другие органические растворители
ДОФ	Диоктилфталат		393,40	-"-	

x) Допускается определение ДОФ и ДБФ методом газовой хроматографии.

Необходимые реактивы и растворы

I. Н-гептан по ГОСТ 25828-83.

2. Натрий сернокислый б/в по ГОСТ 4I66-76.

3. Эфир диэтиловый (серный) по ГОСТ 2.2300-76.

4. Кислота серная по ГОСТ 4204-77.

5. Диметиламинобензальдегид-пара по МРТУ 6-09-684-63.

6. Бензол по ГОСТ 5955-75.

7. Этилацетат по ГОСТ 22300-76.

8. Подвижные фазы:

8.I. Бензол

8.2. Смесь бензола, этилацетата в соотношении 95:5.

9. Проявляющий реагент-свежеприготовленный раствор п-диметиламинобензальдегида в смеси эфира и серной кислоты I:I.

I0. Способ приготовления: 0,25 г п-диметиламинобензальдегида растворяют в 50 мл смеси концентрированной серной кислоты и диэтилового эфира (I:I).

II. Стандартные растворы ДБФ и ДОФ в гептане с концентрацией I00 мкг/мл.

Ход определения

20 мл вытяжки трижды экстрагируют Н-гептаном порциями по I0 мл. Гептановый экстракт сушат сернокислым натрием "б/в" и концентрируют до 0,2-0,3 мл, удаляя растворитель на водяной бане. Хроматографируют по п. 4.I, используя пластины приготовленные по п. 5 п.п. 26.2.I и подвижные фазы бензол или смесь бензола и этилацетата (95:5). Для обнаружения фталатов пластину перед опрыскиванием проявляющим реагентом выдерживают в сушильном шкафу при температуре I50-I60°С в течение 5-I0 мин, затем обрабатывают раствором п-диметиламинобензальдегида и вновь выдерживают в течение 20 мин при той же температуре.

При наличии фталатов появляются пятна красно-бурого цвета, с R_f = 0,40±0,02 для ДБФ и 0,57±0,02 для ДОФ в системе бензол-этилацетат.

Используя пластины "Силуфол" с люминисцентным индикатором (для УФ λ =254 нм) хроматографирование проводят в тех же условиях, а определяют фталаты облучая пластину УФ светом. Фталаты обнаруживаются в виде цветных пятен на флюоресцирующем фоне. Предел обнаружения 0,I мг/дм^3.

Таблица 5.8

Краткая характеристика перекиси дикумила и ацетофенона

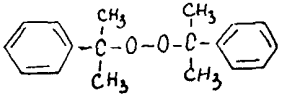
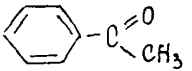
Техническое название	Химическое название	Структурная формула	Молекулярная масса	Агрегатное состояние	Температура плавления, °С	Растворимость
I. Перекись дикумила	бис-(α,α)-диметилбензил)пероксид		270,37	Белый, светло-желтый кристаллический порошок, плотность 1530 кг/м³	39,42	Растворим в ацетоне, спиртах, хлороформе. Не растворим в воде
2. Ацетофенон	ацетилбензол		120,0	Жидкость со специфическим запахом уд. в. 1,033	(кип.) 202	-"-

Таблица 5.9

Условия определения перекиси дикумила и ацетофенола методом хроматографии в тонком слое сорбента

Определяемое вещество	Сорбент	Величина R_f в подвижных фазах			Окраска пятна на хроматограмме с окрашивающим реагентом		Предел обнаружения, мг/л	Примечание
		Ксилол	Бензол	Бензол-ацетон (4:1)	Раствор роданистого аммония в ацетоне, содержащий сульфат железа	2,4-динитрофенилгидразин солянокислый		
1. Перекись дикумила	Силуфол	0,76±0,04	0,95±0,04	-	красно-коричневая	-	0,01	-
2. Ацетофенон	Силуфол	-	-	0,68±0,04	-	желто-оранжевая	0,01	Окраска устойчива в течение 2 минут

5.5. Определение пероксидов

В качестве вулканизующих агентов при изготовлении силиконовых резин применяются пероксиды: перекись дикумила, перекись П-5, пероксимон Р-40.

В данном разделе представлены методики определения перекиси дикумила и продукта его превращения - ацетофенона.

5.5.I. Определение перекиси дикумила и ацетофенона

Краткая характеристика данных соединений представлена в таблице 5.8.

Необходимые реактивы

I. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.

2. Бензол по ГОСТ 5955-75.

3. Ацетон по ГОСТ 2603-79.

4. Ксилол по ГОСТ 9949-76.

5. Стандартные растворы пероксида и ацетофенона в хлороформе, концентрацией I00 мкг/мл, устойчивы в течение I0 дней.

6. Аммоний роданистый по ГОСТ I9522-74.

7. Железо сернокислое по ГОСТ 9485-74.

8. 2,4-динитрофенилгидразин солянокислый по ТУ6-09-2394.

9. Кислота соляная по ГОСТ 3II8-78.

I0. Подвижные фазы:

а) Ксилол

б) Банзол

в) Бензол:ацетон (4:I)

II. Проявляющие (окрашивающие) реагенты.

II.I. Раствор роданистого аммония в ацетоне, содержащий сульфат железа.

Способ приготовления: I0 мл свежеприготовленного 2% раствора роданистого аммония в ацетоне смешивают перед употреблением с 0,07 г сульфата железа.

II.2. 2,4-динитрофенилгидразин солянокислый.

Способ приготовления: I50 мг 2,4-динитрофенилгидразина растворяют в смеси 22 мл конц. соляной кислоты и 25 мл воды. Смесь разбавляют до I00 мл водой.

Ход определения

Для определения I00 мл вытяжки экстрагируют в делительной воронке 3 раза по 5 минут, используя 25 мл хлороформа на каждую экстракцию.

Дальнейшее определение проводят по п. 5.2.I. Хроматографирование на пластинках "Силуфол" осуществляется по п. 4.I, используя при этом ПФ и окрашивающие реагенты, представленные в п.п. I0, II перечня необходимых реактивов и сводной таблице 5.9.

Для перекиси дикумила, после хроматографирования и высушивания пластинки на воздухе до полного удаления растворителя, пластинку помещают на I мин в сушильный шкаф при температуре I35°С, вынимают и сразу опрыскивают проявляющим реагентом.

Количественное определение осуществляют по п. 4.2.

Предел обнаружения: 0,0I-0,02 мг/л.

5.6. Определение неионогенного поверхностно-активного вещества (ОП-I0)

Полиэтиленгликолевый эфир изооктилфенола - ОП-I0 - маслянистая вязкая жидкость или легкоплавкая паста коричневого цвета $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$ с молекулярной массой от ~ 584÷690. Хорошо растворима в воде.

Необходимые реактивы

I. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.

2. Висмут азотнокислый, основной по ГОСТ I02I-76.

3. Калий иодистый, по ГОСТ 4232-74.

4. Оксид алюминия для хроматографии, активность по Брокману II Н по ГОСТ 8I36-76.

5. Спирт этиловый по ГОСТ I8300-72.

6. Стандартный раствор ОП-I0 в хлороформе, концентрация I00 мкг/мл, устойчив в течение 7 дней.

7. Подвижная фаза:
хлороформ-этанол (50:I,5).

8. Проявляющий (окрашивающий) реагент:
реактив Драгендорфа
Способ приготовления см. п. 5.2.I, список реактивов п.п. 22.2.

Ход определения

Для определения I00 мл вытяжки экстрагируют в делительной воронке 3 раза по 5 минут, используя по I0 мл хлороформа на каждую экстракцию. Дальнейшее определение проводят по п. 5.2.I. Хроматографирование на пластинках с оксидом алюминия в незакрепленном слое осуществляется по п. 4.I. Через 5 минут после нане-

сения раствора, пластинку помещают в хроматографическую камеру под углом 10^{0}-17^{0} по отношению к горизонтальной плоскости. В камеру предварительно наливают подвижную фазу. Нижний край пластинки погружают в растворитель на 5-7 мм. Проявление заканчивается когда фронт растворителя достигает верхнего края пластины. Пластинку вынимают из камеры и, не давая ей подсохнуть, опрыскивают реактивом Драгендорфа. ОП-10 обнаруживается на хроматографической пластине в виде ярко-оранжевых пятен. Количественное определение осуществляется по п. 4.2.

Предел обнаружения: 0,02 мг/л.

5.7. Определение ионов цинка.

Метод основан на образовании комплексных соединений ионов цинка с диэтилдитиокарбаминатом натрия с последующей экстракцией этого комплекса из анализируемых растворов хлороформом и хроматографирования их в тонком слое на пластинках типа "Силуфол" (по п. 4.1).

Необходимые реактивы и растворы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.

2. Бензол по ГОСТ 5955-75.

3. Дитизон по ГОСТ 10165-79.

4. Способ приготовления дитизона: 0,05 г дитизона растворяют в 100 мл хлороформа, фильтруют через бумажный фильтр (синяя лента) в делительную воронку вместимостью 500 мл. Полученный раствор экстрагируют водным раствором аммиака (1:50), хлороформенный слой отбрасывают. Аммиачный раствор дитизона (оранжево-красного цвета) промывают, используя каждый раз 10 мл хлороформа до исчезновения оранжево-красной окраски хлороформенного слоя. Затем приливают 50 мл хлороформа и нейтрализуют раствор до слабокислой среды раствором соляной кислоты (1:1) по индикаторной бумаге. Дитизон переходит в хлороформенный слой, который отделяют и промывают несколько раз дистиллированной водой. Хлороформенный раствор дитизона переносят в колбу вместимостью 250 мл и доводят до метки хлороформом.

Концентрация раствора дитизона - 0,02%. Раствор дитизона хранят в посуде из темного стекла с притертой пробкой. Полученный реактив для проявления ионов цинка считается не пригодным, если окраска из зеленой переходит в желто-коричневую.

4. Диэтилдитиокабаминат натрия по ГОСТ 8864-71 - 2% водный раствор.

5. Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166-76.

6. Подвижные фазы:

6.1. бензол

6.2. бензол:гексан (5:1)

7. Проявляющие реагенты:

7.1. 0,02% раствор дитизона в хлороформе.

7.2. 5% водный раствор сернокислой меди.

8. Кислота соляная по ГОСТ 3118-78, разбавленная в соотношении (1:1).

9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

10. Цинк хлористый по ГОСТ 4529-78.

Водный раствор с содержанием ионов цинка 1 мг/мл.

11. Стандартный раствор с содержанием ионов цинка 200 мкг/мл.

Способ приготовления: В делительную воронку переносят 100 мл дистиллированной воды, доводят до pH 4,5-5,0 разбавленным раствором соляной кислоты по индикаторной бумаге, добавляют 10 мл раствора соли цинка (с содержанием 1 мг/мл), 2 мл 2% водного раствора диэтилдитиокарбамината натрия.

Образовавшийся комплекс диэтилдитиокарбомината цинка экстрагируют трижды 10 мл хлороформа на каждую экстракцию.

Объединенный хлороформенный экстракт пропускают через безводный сернокислый натрий, переносят в мерную колбу, вместимостью 50 мл, доводят до метки хлороформом и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой.

12. Гексан по ТУ 6-09-4520-77.

13. Медь сернокислая по ГОСТ 4165-68, 5% раствор.

Ход определения

В делительную вороняку переносят 100 мл вытяжки, добавляют несколько капель разбавленной соляной кислоты до создания pH 4,5-5,0 (по универсальной индикаторной бумаге), 1 мл 2% раствора диэтилдитиокарбамината натрия и перемешивают. Образовавшийся комплекс диэтилдитиокарбамината цинка экстрагируют 3 раза по 5 мин со свежими порциями хлороформа объемом 5-10 мл. Объединенные экстракты фильтруют через слой безводного сульфата натрия и упаривают на водяной бане до 0,2-0,3 мл. Весь сконцентрированный раствор переносят на хроматографическую пластинку "Силуфол", рядом наносят "свидетели". Хроматографируют по п. 4.1, используя в качестве ПФ п.п. 6.1 и 6.2.

После хроматографирования пластинку опрыскивают дитизоном

и помещают в сушильный шкаф с температурой 100-120°С и выдерживают в течение 5-10 мин.

Цинк на пластинке проявляется в виде розово-сиреневых пятен (дитизонат цинка) с величиной R_f = 0,80±0,05.

При использовании ПФ п. 6.2 и проявляющего реагента п. 7.2 цинк обнаруживается в виде коричнево-зеленых пятен с R_f = 0,5±0,04.

Количественное определение ионов цинка осуществляют в соответствии с п. 4.2.

Предел обнаружения 0,005 мг/л.

Нормы расхода этилового спирта при определении индивидуальных соединений методом ТСХ.

1. При приготовлении проявляющего реагента для анализа вещества на одной пластинке - 0,01 л.

2. Приготовление спиртовых вытяжек согласно таблицы 3.1 (на 0,1 л модельной среды).

п. 13 - 0,006 л

п. 14 - 0,02 л

п. 15 - 0,04 л

3. Перекристаллизация индивидуальных соединений - 0,3 л на одно вещество.

6. Фотометрические и другие методы определения отдельных ингредиентов

6.1. Методы определения бария[x)]

6.1.1. Определение бария с серной кислотой.

Методика основана на образовании сернокислого бария в результате взаимодействия с серной кислотой.

Необходимые реактивы

1. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, 10% раствор.
2. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, концентрированная.

Ход определения

50 мл вытяжки переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной или песочной бане. Сухой остаток озоляют в му-

---

x) Определяется только в вытяжках, приготовленных на дистиллированной воде.

феле при температуре 550-600°С (до получения золы белого или светло-кремового цвета).

Охлажденную золу растворяют в 3 мл 10% раствора соляной кислоты (если раствор мутный, его фильтруют), переносят в пробирку и добавляют 1-2 капли концентрированной серной кислоты. Появление мути или осадка указывают на присутствие бария (сернокислый барий).

Предел обнаружения 3 мг/л.

6.1.2. Определение бария фотометрическим методом.

Методика основана на фотометрировании окрашенного комплекса бария с нитхромазо в видимой области спектра.

Необходимые растворы и реактивы

1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
2. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-72.
3. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77-1Н раствор.
4. Барий азотнокислый по ГОСТ 3777-76.
5. Нитхромазо по МРТУ 6-09-6514-70.

Способ приготовления раствора реагента: 0,17 г нитхромазо растворяют в 50 мл дистиллированной воды и раствор пропускают через колонку с ионообменной смолой КУ-2 в H^+ форме.

Элюат собирают в мерную колбу, вместимостью 200 мл, и после того, как колонка будет полностью отмыта от реагента, доводят до метки дистиллированной водой. Концентрация раствора нитхромазо 10^{-3}М.

6. Стандартный раствор соли бария

Способ приготовления: точную навеску 0,0239 г азотнокислого бария растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе, вместимостью 500 мл. В 1 мл приготовленного раствора содержится 25,00 мкг бария.

Построение калибровочного графика

В мерные колбы, вместимостью 25 мл, последовательно переносят 0,5; 1,0; 1,5 мл и т.д. стандартного раствора бария. В каждую колбу добавляют 1 мл нитхромазо (10^{-3}М); 0,5 мл 1 н раствора соляной кислоты, 10 мл этанола или 10 мл ацетона, доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Определяют оптическую плотность на спектрофотометре (СФ-16,26,

"Спекорд" и др.) относительно реагента при длине волны λ = 640 нм. Калибровочный график строят в координатах оптическая плотность - содержание бария в растворе, мкг/мл. Предел обнаружения 0,3 мг/л.

Ход определения

В мерную колбу вместимостью 25 мл, переносят 2-5 мл вытяжки, добавляют последовательно I мл нитхромазо (10^{-3} М); 0,05 мл I н раствора соляной кислоты, I0 мл этанола или I0 мл ацетона, доводят раствор до метки дистиллированной водой. и тщательно перемешивают. После 20 минутной выдержки раствор вновь доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фотометрируют в кювете с толщиной слоя I0 мм при λ = 640 нм. Содержание бария находят по калибровочному графику и выражают в мг/л.

Расход этилового спирта:

а) для построения калибровочного графика - 0,08 л;

б) для определения в вытяжке - 0,03 л.

6.2. Фотометрическое определение цинка с родамином С[x)]

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

Необходимые растворы и реактивы

I. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

2. Уротропин по ГОСТ I38I-73 - 5% водный раствор.

3. Натрий уксуснокислый по ГОСТ I99-68.

4. Родамин С (или В) - 0,02% раствор.

5. Кислота уксусная по ГОСТ 6I-75.

6. Цинк металлический по ГОСТ 3640-65.

7. Аммоний роданистый по ГОСТ I9522-74 - 20% раствор.

8. Желатин по ГОСТ II293-78 - 0,5% раствор.

9. Кислота соляная по ГОСТ 3II8-77.

I0. Ацетатный буферный раствор.

Способ приготовления: в мерную колбу, вместимостью I00 мл помещают 3 мл концентрированной уксусной кислоты и I5 г уксуснокислого натрия, доводят до метки дистиллированной водой.

---

x) Определяется только в вытяжках, приготовленных на дистиллированной воде.

II. Стандартный раствор цинка.

Способ приготовления: Растворяют 0,I г металлического цинка в 2 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор осторожно переносят в мерную колбу, вместимостью I000 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Затем 25 мл полученного раствора переносят в мерную колбу, вместимостью I00 мл, и доводят до метки дистиллированной водой.

В I мл приготовленного раствора содержится 25 мкг цинка. Стандартный раствор цинка можно приготовить другим путем, используя хорошо растворимую соль цинка.

Построение калибровочного графика

В мерные колбы, вместимостью 25 мл, последовательно переносят 0,5; I,0; I,5; 2,0 мл и т.д. стандартного раствора цинка, добавляют последовательно 0,I-0,2 мл 5% раствора уротропина (нейтрализуют до pH 4,5-5,0), 3 мл ацетатного буферного раствора, I мл 0,5% раствора желатина и I,3 мл 20% раствора роданистого аммония. Раствор хорошо перемешивают, добавляют 2,5 мл 0,02% раствора родамина С и доводят дистиллированной водой до метки (тщательно перемешивают).

Через 25 минут раствор фотометрируют в кювете с толщиной слоя 50 мм и светофильтром № 9 (λ = 630 нм) относительно холостой пробы (смесь реагентов).

Калибровочный график строят в пределах концентраций от 0,5 до 2 мкг/мл в координатах оптическая плотность - содержание цинка в растворе мкг/мл (или мг/л).

Фотометрическое определение цинка в водной вытяжке

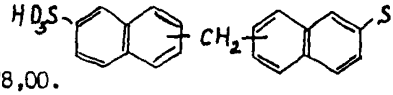
В мерную колбу, вместимостью 25 мл переносят 2-I0 мл вытяжки и последовательно прибавляют 0,I-0,2 мл уротропина (до pH 4,5-5,0) 3 мл ацетатного буферного раствора, I мл 0,5% раствора желатина и I,3 мл 20% раствора роданистого аммония. Раствор осторожно хорошо перемешивают, добавляют 2,5 мл 0,02% раствора родамина С и доводят до метки водой. Тщательно перемешивают. Через 25 мин фотометрируют на колориметре ФЭК-56 в кювете с толщиной слоя 50 мм с красным светофильтром № 9 (λ = 630 нм) относительно раствора холостой пробы (с раствором холостой пробы поступают также как и с исследуемым раствором).

Содержание цинка в растворе определяют по калибровочному графику и пересчитывают на весь объем полученной вытяжки.

Предел обнаружения 0,30 мг/л.

6.3. Спектрофотометрическое определение диспергатора НФ

Диспергатор НФ - аморфный порошок светло коричневого цвета, продукт конденсации нафталин - 2 сульфокислоты с формальдегидом.



с молекулярной массой 478,00.

Диспергатор НФ хорошо растворим в воде.

Ход определения

Диспергатор НФ определяют в водной вытяжке спектрофотометрически в УФ - области спектра.

На спектрофотометре снимают спектр поглощения водной вытяжки в кювете из кварцевого стекла с толщиной слоя I см в области длин от 220 до 235 нм. Если прибор не регистрирующий, то замеры делают через каждые 2 нм. Наличие максимума поглощения при длине волны λ = 227 нм указывает на присутствие диспергатора НФ в вытяжке (в случае присутствия в вытяжке ДФГ, оба вещества определяются в области длин волн 220-235 нм).

6.4. Газохроматографические методики

6.4.I. Методика определения акрилонитрила в вытяжках из резин

Принцип метода

Метод /7/ заключается в термостатировании I0 см^3 водной, солевой или уксуснокислой вытяжки из пищевой (или другой) резины в стеклянной герметично закрытой емкости до установления равновесия между жидкой и газовой фазами с последующим газохроматографическим анализом паровой фазы.

Предел обнаружения 0,03 мг/л.

Реактивы и аппаратура

I. Акрилонитрил по ГОСТ II097-73.

2. Стандартные растворы акрилонитрила в воде.

3. Сжатые газы: азот особой чистоты или гелий, водород, воздух.

4. Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

5. Шприц медицинский типа "Рекорд", емкостью 5 мл.

6. Ультратермостат.

7. Склянки[x], вместимостью 40 мл, закрывающиеся навинчивающейся крышкой, в которой просверлено отверстие для взятия пробы шприцем. Для уплотнения в крышку вставляется прокладка из инертной термостойкой резины. Снизу резиновой прокладки помещается тефлоновая пленка для предотвращения процессов сорбции-деструкции между резиной и исследуемой пробой.

Условия термостатирования:

- объем (масса) пробы	- 10 мл (10 г)
- температура	- 92°С
- время, мин	- 15
- объем анализируемого пара, $см^3$	- 5

Условия хроматографирования

Колонка металлическая или стеклянная (3 м х 3 мм), заполненная полиэтиленгликоль адипинатом (ПЭГА) (10%), нанесенным на сферохром (0,20-0,25 мм)[xx]

Температура колонки	- 110°С
испарителя	- 200°С
Скорость потока, $см^3$/мин:	
газа носителя	- 30
водорода	- 30
воздуха	- 300

Приготовление стандартных растворов акрилонитрила в воде и построение калибровочного графика

В мерную колбу, вместимостью 25 мл, вносят 10-15 мл дистиллированной воды, взвешивают с точностью до 0,0002 г. После добав-

---

x) На практике можно использовать аптечные склянки, емкостью 40 мл.

xx) В НИИРе используется стеклянная колонка (2,4 м х 4 мм), заполненная карбоваксом 20М (15%), нанесенная на хроматон - N-AW-ДМСС (0,16-0,20 мм).

ления I-2 капель акрилонитрила, колбу взвешивают вновь и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Для построения градуировочного графика готовят стандартные растворы с концентрацией акрилонитрила 0,03; 0,05; 0,I; 0,2; 0,3 мг/л.

В склянку, вместимостью 40 мл, вносят I0 мл (I0 г) модельного[x] раствора и полотно завинчивают крышкой, снабженной резиновой и тефлоновой прокладками. Склянку помещают в ультратермостат и выдерживают в течение I5 мин при 92°С. Отбирают 5 мл паровоздушной смеси заранее подогретым шприцем "Рекорд" (для этого в промежутках между анализами шприц кладут на ультратермостат) и хроматографируют. Перед отбором каждой исследуемой пробы шприц трехкратно промывают анализируемым паром внутри склянки. Отобрав пробу пара, необходимо ее сразу же ввести в испаритель хроматографа, не допуская конденсации пара на стенках шприца.

Строят график зависимости площади пика (S , мм^2) от концентрации раствора (С, мг/л) $S = f(C)$.

Ход определения

Отбирают пипеткой I0 мл водной, солевой или уксуснокислой[x] вытяжки, переносят в склянку вместимостью 40 мл, плотно завинчивают крышку. Затем анализ проводят так же, как при построении калибровочного графика. Концентрацию акрилонитрила определяют по градуировочному графику.

Важнейшим условием успешного применения парофазного ГХ метода анализа является строгое соблюдение тождественности условий термостатирования, дозирования проб и всех параметров хроматографирования при калибровке и анализе вытяжек.

6.4.2. Методика определения стирола

Принцип метода

Метод /7/ заключается в термостатировании I0 мл модельного раствора, I0 г пищевого продукта в стеклянной герметично закрытой емкости с последующим газохроматографическим анализом паровой фазы. Метод пригоден для определения стирола в водных, солевых и уксуснокислых вытяжках, в пищевых продуктам: молоке, простокваше, твороге, плавленном сыре, сахарном песке, сухарях.

---

[x] Уксуснокислые растворы перед анализом нейтрализуют до pH = 7.

Предел обнаружения: в водных и солевых вытяжках - 0,001 мг/л; в уксуснокислых - 0,002 мг/л; в пищевых продуктах: молоке, плавленном сыре - 0,003 мг/л; в сахарном песке и сухарях - 0,004 мг/л; в твороге и простокваше - 0,008 мг/л.

Относительная ошибка определения не превышает 10%.

Реактивы и аппаратура

1. Стирол по ГОСТ 10003-81 (свежеперегнанный).
2. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-72, перегнанный.
3. Основной стандартный раствор стирола в этаноле.

Для его приготовления в пикнометр, вместимостью 25 мл, вносят 10-15 мл перегнанного этанола и взвешивают с точностью до 0,0002 г. После добавления 10-12 капель стирола пикнометр вновь взвешивают и доводят объем раствора до метки этанолом.

Концентрацию вещества в растворе находят путем деления разности взвешиваний на объем пикнометра.

4. Рабочие стандартные растворы стирола готовят соответствующим разбавлением основного раствора дистиллированной водой.
5. Сжатые газы: азот (гелий), водород, воздух.
6. Газовый хроматограф с детектором ионизации в пламени.
7. Шприц медицинский типа "Рекорд" емкостью 5 мл и микрошприц МШ-1.
8. Ультратермостат.
9. Склянки вместимостью 40 мл, закрывающиеся навинчивающейся крышкой, в которой просверлено отверстие для взятия проб шприцем. Для уплотнения в крышку вставляется прокладка из инертной термостойкой резины на основе силиконового каучука марки СКТ или др.

Резиновая прокладка накрывается снизу тефлоновой пленкой для предотвращения процессов сорбции-десорбции между резиной и испытуемой пробой и улучшения "фона".

Условия термостатирования

- Объем (масса) пробы	- 10 мл (10 г)
- Температура, ^{o}C	- 92
- Соотношение объемов жидкой и паровой фаз в герметичной емкости ($V_ж : V_п$) равно	- 1:3
- Объем анализируемого пара, $см^3$	- 5

Условия хроматографирования

Колонка металлическая (3 м х 3 мм), заполненная 15% полиэтиленгликольадипината на динохроме Н.

Температура колонки	- 100°С
испарителя	- 150°С
Скорость потока, $см^3$/мин:	
газа-носителя	- 30
водорода	- 30
воздуха	- 300
Чувствительность по шкале регистратора	10^{-11}_A

Построение градуировочного графика

В склянку, вместимостью 40 мл, вносят 10 мл (10 г) модельного раствора пищевого продукта и плотно завинчивают ее крышкой, снабженной резиновой и тефлоновой прокладками.

Микрошприцем МШ-1 путем прокалывания прокладок последовательно вводят в склянку рабочий раствор стирола в таком объеме, чтобы его содержание составляло от 0,001 до 0,05 мг/л.

Уксуснокислые растворы предварительно нейтрализуют сухим углекислым натрием до pH = 7. Перед дозированием каждого нового раствора микрошприц многократно промывают им.

Склянку помещают в ультратермостат и выдерживают в течение 15 мин при 92°С. Отбирают 5 мл паровоздушной смеси заранее подогретым шприцем типа "Рекорд" (для этого в промежутках между анализами шприц кладут на ультратермостат) и хроматографируют. Перед отбором каждой последующей пробы шприц трехкратно промывают анализируемым паром внутри склянки. Отобрав пробу пара, необходимо ее сразу же ввести в испаритель хроматографа, не допуская конденсации пара на стенках шприца.

Строят график зависимости площади пика (S , $мм^2$) от концентрации стирола (С, мг/л) $S = f(C)$.

Ход определения

Отбирают пипеткой 10 мл водной, солевой или уксуснокислой[x)] вытяжки, переносят в склянку вместимостью 40 мл, плотно завинчивают крышку. Затем анализ проводят так же, как при построении калибровочного графика.

---

x) Уксуснокислые растворы перед анализом нейтрализуют до pH= 7.

Концентрацию стирола определяют по калибровочному графику. Важнейшим условием успешного применения ГХ метода анализа является строгое соблюдение тождественности условий термостатирования, дозирования проб и всех параметров хроматографирования при калибровке прибора и анализа вытяжек.

Расход этилового спирта: для приготовления стандартного раствора - 0,03 л.

6.4.3. Методика определения диоктилфталата и дибутилфталата в вытяжках из резин

Принцип метода

Метод заключается в экстрагировании водной вытяжки гептаном, упаривании экстракта досуха, растворении в этиловом спирте с последующим газохроматографированием (газохроматографическим анализом).

Реактивы и аппаратура

1. Диоктилфталат по МРТУ 6-09-851-63.
2. Дибутилфталат по ГОСТ 8728-77.
3. Хроматограф газовый с детектором ионизации в пламени.
4. Сжатые газы:
- азот по ГОСТ 9293-74
- водород по ГОСТ 3022-80
- воздух по ГОСТ 11882-73
5. Микрошприц МШ-10
6. Делительные воронки, вместимостью 100 мл.
7. Фарфоровый тигель, вместимостью 20-25 мл.
8. Гептан по ГОСТ 25828-83.

Ход анализа

25 мл вытяжки экстрагируют 2 раза 10 мл гептана. Объединенные экстракты упаривают досуха под тягой в фарфоровом тигле. В фарфоровый тигель с полученным сухим остатком экстракта добавляют 0,1 мл этилового спирта, тщательно перемешивают. Микрошприцем отбирают 2-3 мкл раствора и хроматографируют.

Условия хроматографирования

Колонка стеклянная (0,8 м х 3 мм)
Сорбент: 5% SE-30[x] на хроматоне NAW -ДМСS (0,I6-0,20мм)
Температура колонки - 220°С
Температура испарителя - 250°С
Скорость потока $см^3$/мин:
газа-носителя - 30
водорода - 30
воздуха - 300

Для количественного определения ДОФ и ДБФ используют метод внешнего стандарта. Этот метод заключается в хроматографировании 2-3 мкл раствора ДОФ или ДБФ с точно известной концентрацией.

Рассчитывают содержание определяемого вещества в вытяжке относительно стандарта.

Пример расчета:

Находим по хроматограмме площади пика определяемого вещества S ($мм^2$) и внешнего стандарта - S_1 ($мм^2$). Затем рассчитывают количество анализируемого вещества в пробе.

$$X = \frac{a \cdot S}{S_1} \quad (мг),$$

где: X - количество определяемого вещества в пробе (мг);
a - количество стандартного вещества (мг).

Затем определяем содержание вещества во всем анализируемом объеме (количество вытяжки взятое для анализа).

$$X = \frac{X \cdot V_{об}}{V_ш} \quad (мг),$$

где: X - количество определяемого вещества в пробе (мг);
$V_{об}$ - 0,I мл спирта, взятого для растворения сухого остатка в тигле;
$V_ш$ - объем пробы введенной в хроматограф (мл).

Затем пересчитываем содержание пластификатора на I л вытяжки.

---

x) Возможно использование и других неподвижных фаз (карбовакс 20-М, полиэтиленгликольадипинат и т.д.

7. ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ЖИРОВ, НАХОДИВШИХСЯ В КОНТАКТЕ С РЕЗИНАМИ

Основным показателем, характеризующим жиры, является кислотное число. Оно зависит от качества жиров, способа их получения и хранения. При окислительных процессах, проходящих в жирах, кислотное число может изменяться.

Повышение кислотного числа свидетельствует о миграции химических агентов из резины после контакта их с жирами.

7.I. Определение кислотного числа

Необходимые реактивы

I. Диэтиловый эфир (серный) по ГОСТ 2.2300-76.

2. Спирт этиловый по ГОСТ I8300-72.

3. Кали едкое по ГОСТ 24363-80, 0,I н водный раствор.

4. Нейтральная смесь: диэтиловый эфир и этиловый спирт в соотношении 2:I.

5. Натр едкий по ГОСТ 4328-77, 0,I н водный раствор.

Для нейтрализации смеси приливают по каплям 0,I н раствор едкого кали или раствор едкого натра до получения едва заметной окраски по фенолфталеину.

Ход определения

К навеске подсолнечного масла 3-5 г, профильтрованного через бумажный фильтр, приливают 50 мл нейтральной смеси. Полученный раствор при постоянном перемешивании быстро титруют 0,IН раствором едкого кали или едкого натра до слабо розовой окраски, устойчивой в течение 30 сек.

Кислотное число рассчитывают по формуле:

$$К.Ч. = \frac{5,611 \cdot V \cdot K}{P}$$

где: V – объем 0,IН раствора едкого кали или едкого натра, израсходованного на титрование, в мл;

К – поправка к титру 0,IН раствора едкого кали или едкого натра;

P – навеска испытуемого масла в г;

5,6II – постоянный множитель, независимо от применяемой щелочи.

Кислотное число не должно изменяться по сравнению с холостой пробой на величину большую, чем расхождение между 2 параллельными определениями. Допускаемые расхождения между 2 параллельными не должны превышать 0,I мг при использовании нерафинированного масла и 0,06 мг при использовании рафинированного масла.

Расход этилового спирта: на одно определение – 0,0I7 л.

ЛИТЕРАТУРА

I. ГОСТ 3351-74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности.

2. Ахрем А.А., Кузнецова А.И. Тонкослойная хроматография. – М.: Наука, I964.

3. Кибардин С.А., Марков К.А. Тонкослойная хроматография в органической химии. – М.: Химия, I978.

4. Березкин В.Г., Бочков А.С. Количественная тонкослойная хроматография. – М.: Наука, I980.

5. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. – М.: Мир, I98I. – 2 т.

6. Клисенко М.А., Лебедева Т.А., Юркова З.Ф. Химический анализ микроколичества ядохимикатов. – М., I972.

7. Методические рекомендации по определению вредных веществ, выделяющихся из полимерных материалов в воду, модельные среды и пищевые продукты. – Л., I98I.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

СПИСОК
ингредиентов, разрешенных для изготовления резин, контактирующих с пищевыми продуктами

Разработан: Отделом гигиены питания Главного Санэпидуправления Минздрава СССР, ВНИИ гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс, НИИ резиновых и латексных изделий

ПРИЛОЖЕНИЕ I

КАУЧУКИ И ИНГРЕДИЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РЕЗИН, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ

I. Каучуки и латексы

I.I. Каучуки, имеющие разрешение МЗ СССР.

I.I.I. Каучук синтетический изопреновый СКИ-3П, время контакта не более I часа при температуре 40°С, ТУ 38.I03244-8I; СКИ-3НТП, стабилизированный ионолом, время контакта не более I часа, ТУ 38.I03244-8I.

I.I.2. Каучук синтетический бутадиеновый СКДЛР I,2, ТУ 38.40307-8I.

I.I.3. Каучук синтетический изопреновый СКИ-5 НТП.

I.I.4. Каучук синтетический бутадиеннитрильный СКН-26АМП с П-23.

I.2. Каучуки, применяемые в резинах, разрешенных МЗ СССР.

I.2.I. Натуральный каучук, смокед-шитс, светлый креп. Инструкция МНХП СССР по приемке, хранению и испытанию импортного натурального каучука для заводов резиновой промышленности от 2I.02.83.

I.2.2. Бутилкаучук БК-2045М ТУ 38.003I69-79.

I.2.3. Каучук синтетический натрийбутадиеновый (СКБ-30рш, СКБ-35рш, СКБ-40рш, СКБ-55брш) ТУ 38.I03452-79.

I.2.4. Каучук синтетический бутадиеннитрильный СКН-26, СКН-26М, СКН-I8 и СКН-I8М, СКН-40, ГОСТ 7738-79Е, СКН-26МП с П-23, ТУ 38.I03264-80.

I.2.5. Каучук синтетический термостойкий (винилсиликоновый) СКТВ и СКТВ-I, ОСТ 38.03-I0-78.

I.2.6. Этилен-пропиленовый каучук СКЭП и этилен-пропиленовый каучук с этилиденнорборненом СКЭПТ-Э, ТУ 38.403237-80.

I.3. Латексы

I.3.I. Натуральный центрифугированный латекс, невулканизованный. Импортный.

I.3.2. Натуральный латекс, вулканизованный. Импортный.

I.3.3. Латекс бутилкаучука. ТУ 36.I03224-80.

I.3.4. Латекс бутадиенстирольный БС-50, ГОСТ I5080-77.

2. Ингредиенты

2.I. Вулканизующие агенты

2.I.I. Сера ГОСТ I27-76.

2.I.2. Перекись бензоила ГОСТ I4888-78.

2.I.3. Перекись 2,4-дихлорбензоила ГОСТ I4888-78.

2.I.4. Перекись диизопропилбензола (дикумила), ТУ 38.40230-80.

2.I.5. Дитиодиморфолин (диморфолиндисульфид, дисульфид М), ТУ 6-I4-32I-79.

Импортный (сульфозан Р).

2.2. Ускорители вулканизации

2.2.I. Вулкацит -п-экстра-Н (этилфенилдитиокарбамат цинка, карбамат ЭФЦ, ЭФК-цинка). Импортный.

Hermat ЭЕЖ (ЧССР), Woberit

Р экстра- N (ГДР).

2.2.2. Гуанид Д (дифенилгуанидин), ГОСТ 40-80.

2.2.3. Тиурам Д (тетраметилтиурамдисульфид), ГОСТ 740-76.

2.2.4. Тиурам ЭФ (дифенилдиэтилтиурамдисульфид), ТУ 6-I4-22-2I3-82 (разрешен письмом МЗ СССР № I23-9/6I9-7 от I3.06.79).

2.2.5. Сульфенамид Ц (N-циклогексил-2-бензтиазолил-сульфенамид), ТУ 6-I4-868-8I.

Сантокюр импортный.

2.2.6. 2-меркаптобензтиазол (2-МБТ, каптакс), ГОСТ 739-74.

2.2.7. 2,2' -дибензтиазолилдисульфид (тиазол 2МБС, альтакс), ГОСТ 7087-75.

2.2.8. Мочевина (карбомид) ГОСТ 208I-75.

2.2.9. Диэтилдитиокарбамат цинка (этилцимат) ТУ 6-I4-809-77.

2.3. Активаторы ускорителей.

2.3.I. Оксид магния, ГОСТ 4526-75.

2.3.2. Стеарат натрия, ТУ 6.09-8-70.

2.3.3. Стеарат кальция, ТУ 609-4233-76.

2.3.4. Белила цинковые сухие (оксид цинка), ГОСТ 202-84, Марка П-I.

2.3.5. Балила цинковые сухие, муфельные, марка М-I, ГОСТ 5.I6I-63.

2.3.6. Стеарат цинка, ТУ 6-09-4262-76, ТУ 6-09-4473-77.

2.3.7. Триэтиноламин ТУ 6-02-9I6-79.

2.4. Противостарители

2.4.I. Агидол-I (ионол) (2,6-дитретбутил-4-метилфенол), ГОСТ I0894-76.

2.4.2. Агидол-2 (2,2'-метилен-бис (4-метил-6-трет-бутилфенол) (НГ-2246), ТУ 38.I0I6I7-80.

2.4.3. Антиоксидант П-23 (2,4,6-три-трет-бутилфенол), ТУ 6-I4-26-77.

2.4.4. Неозон Д или Нафтам-2 (фенил- β -нафтиламин), ГОСТ 39-79.

2.4.5. Агидол-40 (2,4,6-три (3',5'-дитретбутил-4-оксибензил) мезитилен), ТУ 38.I032I7-73.

2.4.6. САО-6 - импортный (2,2'-тио-бис-(6-трет-бутил-4--метил-фенол).

2.5. Наполнители

2.5.I. Сажа белая (тонкодисперсная двуокись кремния):

а) БС-30; БС-50; БС-I00; БС-I20; ГОСТ I8307-78;

б) БС-I50, ТУ 6-I8-I87-74;

в) Аэросил, ГОСТ I4922-77;

г) У-333, ТУ 6-I8-I84-74.

2.5.2. Мел природный обогащенный, ГОСТ I2085-73.

Мел химически осажденный, ГОСТ 8253-79.

Мел природный технический дисперсный МТД-I, ТУ 2I-РСФСР-763/79.

2.5.3. Каолин обогащенный для резинотехнических и пластмассовых изделий, искусственных кож и тканей, ГОСТ I9608-84.

Каолин обогащенный для парфюмерной промышленности, ГОСТ 2I258-76.

2.5.4. Двуокись титана пигментная, ГОСТ 9808-75.

2.5.5. Актинап, ТУ 38.I0380-8I.

2.5.6. Кальция окись, ГОСТ 8677-76.

2.5.7. Углекислый кальций, ГОСТ 4530-76.

2.5.8. Силикат кальция, ТУ 38.I03309-75.

2.5.9. Магния окись, ГОСТ 4526-75.

2.5.I0. Магнезия жженая техническая, ГОСТ 844-79.

2.5.II. Тальк молотый из руд Онотского месторождения, марки А-I, ТУ 2I-25-2I7-78.

Тальк молотый для производства резиновых изделий и пластмасс, ГОСТ I9729-74.

Тальк корейский (разрешен письмом МЗ СССР № I23-I4/I974-7 от I5.I2.78).

2.5.I2. Литопон, "Литопон сухой", ГОСТ 907-72.

2.5.I3. Барий сернокислый, ГОСТ 3I58-75.

Барий сернокислый для баритирования бумаг, ГОСТ 5694-77.

2.5.I4. Углерод технический для производства резины, ГОСТ 7885-77.

ДГ-I00 канальный активный (к 354).

ПГМ-33Н - печной полуактивный (П-70I).

ПМ-30В[x] - печной полуактивный (П-705).

ПМ-50 - печной среднеактивный (П-5I4).

ПМ-75 - печной активный (П-324).

ПМ-I5 - печной малоактивный (П-803).

2.5.I5. Углерод технический ПМ-40Н (П-702) производства Туймазинского завода, ТУ 38.II528-77.

2.5.I6. Углерод технический ПМО-I0IН (П243-О), ТУ 38.4I5I06-82.

2.6. Мягчители и пластификаторы

2.6.I. Стеарин, "Кислота стеариновая техническая", ГОСТ 6484-64.

2.6.2. Олеиновая кислота, "Кислота олеиновая техническая", ГОСТ 7580-55.

2.6.3. Воск природный.

2.6.4. Диоктилсебацинат, ГОСТ 8728-77, "Пластификаторы".

2.6.5. Диоктилфталат, ГОСТ 3728-77, "Пластификаторы".

2.6.6. Фригит, ТУ 38.I03292-80.

2.6.7. Вазелиновое масло медицинское, ГОСТ 3I64-78.

2.6.8. Парафин марки П-I, П-2, ГОСТ 23683-79.

2.6.9. Канифоль сосновая, ГОСТ I9II3-84.

Канифоль талловая, ГОСТ I420I-83.

2.6.I0. Масло индустриальное И-8А, ГОСТ 20799-75.

2.6.II. Фактис темный, ТУ 38.I06257-79.

2.6.I2. Низкомолекулярный полиэтилен (продукт побочный производства ПЭВд), ТУ 6051837-82.

2.6.I3. Льняное масло, импортное.

2.6.I4. Церезин марки И-80, ГОСТ 2488-79.

2.6.I5. Нефтоксол, ТУ 38.I0I999-84.

2.6.I6. Атактический полипропилен, ТУ 6-05-I902-8I.

2.7. Антискорчинги

---

x) Вводятся в резины только в комплексе с углеродом ДГ-I00 и ПМ-75 и не более 50% от общего количества вводимого техуглерода.

2.7.I. Бензойная кислота, ГОСТ I052I-78.

2.7.2. Янтарная кислота, ГОСТ 634I-75.

2.7.3. Щавелевая кислота, ГОСТ 5873-68.

2.7.4. Молочная кислота, ГОСТ 490-79.

"Кислота молочная пищевая"

2.7.5. Себациновая кислота, ГОСТ I5582-70.

2.8. Порообразователи

2.8.I. Уксусная кислота, ГОСТ 6968-76.

"Кислота уксусная лесохимическая".

2.8.2. Аммоний углекислый, ГОСТ 3770-75.

Аммоний углекислый пищевой, ГОСТ I89I6-73.

Соли углеаммонийные, ГОСТ 9325-79.

2.8.3. Натрий кислый двууглекислый (бикарбонат), ГОСТ 2I56-76.

2.8.4. Азодикарбонамид (порофор ЧХЗ-2I), ТУ 6-03-408-80.

2.9. Красители

2.9.I, Ультрамарин, марка УС, ОСТ 6-I0-404-77.

2.9.2. Пигмент голубой фталоцианиновый (органический краситель), ГОСТ 6220-76.

2.9.3. Лак рубиновый СК (органический краситель), ГОСТ 7436-84.

2.9.4. Прямой оранжевый светопрочный 2Ж, ГОСТ I9I02-73

"Красители органические".

2.9.5. Пигмент красный железноокисный марки К, ТУ 6-I0-I6I8-77.

2.9.6. Пигмент желтый светопрочный 23, ГОСТ 22699-77.

2.I0. Противоадгезины

2.I0.I. Глицерин дистиллированный высшего сорта, ГОСТ 6824-76.

2.II. Специфические ингредиенты латексных смесей.

2.II.I. Поверхностно-активные вещества (эмульгаторы, диспергаторы, стабилизаторы).

2.II.I.I. Диспергатор НФ, лейканол (натриевая соль динафтилметилсульфокислоты), ГОСТ 6848-79.

2.II.I.2. Эмульвин - импортный.

2.II.I.3. Триполифосфат, ГОСТ I3493-77Е.

2.II.I.4. Алкилсульфонат натрия марки Е-30, импортный.

2.II.I.5. Продукт ОП-7, ОП-I0, ГОСТ 8433-8I.

2.II.I.6. Полиэтиленгликоль, ТУ 6-I4-826-78.

2.II.I.7. Жидкость полиметилсилоксановая ПМС-300, ПМС-400, ГОСТ I3032-77.

2.II.I.8. Аммиак водный технический, ГОСТ 9-77.

2.II.I.9. Гидрат окиси калия технический, ГОСТ 9285-78.

2.II.2. Загустители.

2.II.2.I. Казеин технический (кислотный, сычужный), ГОСТ I7626-8I.

2.II.2.2. Карбоксиметилцеллюлоза, ОСТ 6-05-386-80.

2.II.2.3. Акриловая эмульсия АК-2I6-48, ТУ 6-0I-2-6I4-8I.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Перечень веществ, которые необходимо определять в модельных средах в зависимости от рецептуры резин, и допустимые количества миграции (ДКМ)

№№ пп	Наименование ингредиентов резины	Определяемое химическое вещество	ДКМ мг/л
I	2	3	4
I.	Каучуки СКН различных марок (бутадиеннитрильный)	Нитрил акриловой кислоты	0,02
2.	Тиурам Д	а) тетраметилтиурамдисульфид б) диметилдитиокарбамат цинка	0,03 – совместно для тиурама и цимата
3.	Этилцимат	Диэтилдитиокарбамат цинка	0,03
4.	Тиурам ЭФ	а) диэтилдифенилдитиокарбамат цинка б) диэтилдифенилтиурамдисульфид в) моноэтиланилин	I,0 I,0 0,5
5.	Вулкацит-П-экстра-Н	а) диэтилдифенилдитиокарбамат цинка б) моноэтиланилин	I,0 0,5
6.	Дифенилгуанидин	Дифенилгуанидин	0,I5
7.	Сульфенамид Ц	а) циклогексил-2-бензотиазолилсульфенамид б) 2-меркаптобензтиазол	0,I5 0,I5
8.	Каптакс	2-меркаптобензтиазол	0,I5
9.	Альтакс	2-меркаптобензтиазол	0,I5
I0.	Дитиодиморфолин	Дитиодиморфолин	0,50
II.	Перекись дикумила	Ацетофенон	0,I
I2.	Неозон Д	N-фенил-β-нафтиламин	0,2
I3.	Ионол (П-2I)	2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол	0,5

I	2	3	4
I4.	Противостаритель П-23	2,4,6-три-третбутил-фенол	0,5
I5.	Белила цинковые	Ионы цинка	I,0[x)]
I6.	Барий сернокислый	Ионы бария	0,I
I7.	Литопон (смесь равных количеств сернокислого бария и сернистого цинка)	Ионы цинка	I,0[x)]
I8.	Диоктилфталат	Диоктилфталат	2,0
I9.	Поверхностно-активное вещество СП-IO		0,I

x) Для резин на основе СКН (с тиурамом Д) ДКМ 0,50 мг/л.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

I. Органолептическому исследованию подвергаются модельные среды (пищевые продукты), определяют наличие мути, осадка, постороннего запаха, вкуса, привкуса. Используются следующие модельные растворы: кипяченая питьевая вода (для всех пищевых продуктов с влажностью выше I5%); лимонная кислота -

- I% раствор (для кислых продуктов); поваренная соль -

- 0,2% раствор (для солевых продуктов) - экстрагирование проводится в 5% растворе, который перед проведением дегустрации доводится до 0,2%; этиловый спирт (для алкогольных напитков) - экстрагирование проводится в 20% и 50% растворах, которые перед проведением дегустрации доводятся до I0%.

2. В дегустации участвуют лица (не менее пяти), которые могут четко различать запах, вкус и привкус в образцах.

3. Отбор дегустаторов проводится на основании их способности определять вкус следующих водных растворов в концентрации г на I00 мл:

Сладкий	сахароза	0,8
Соленый	хлористый натрий	0,25
Кислый	лимонная кислота	0,03
	или винная	0,0I8
Горький	кофеин	0,004
	или хинин (хлоргидрат)	0,0002
ЗАПАХ:	уксусная кислота	0,09%
	хлороформ	0,05%
	водный раствор этилацетата	0,007%

Для дегустации считаются пригодными лица, определяющие указанные эталоны.

4. Вытяжки готовят, соблюдая условия, изложенные в таблице 3.I. Изделия помещают в модельную среду, находящуюся в стеклянном сосуде с притертой пробкой или плотно закрывающейся стеклянной пластинкой. Поверхность образца должна со всех сторон соприкасаться с жидкостью. При исследовании напорных рукавов армированных шлангов, конвейнеров для воды, соков, вина (прорезиненных с одной стороны) раствор заливают внутрь (если возможно).

5. Запах и его интенсивность определяют сразу же после окончания соответствующей экспозиции во всех вытяжках из исследуемого образца при комнатной температуре и температурах, предусмотренных условиями моделирования, путем закрытой дегустации, исключающей обмен мнениями между дегустаторами методом "расширенного треугольника".

6. Для исследования запаха и привкуса вытяжек в четыре колбы с притертыми пробками вместимостью по 100 мл вносят: в три колбы по 50 мл контрольной пробы, а в одну - 50 мл исследуемой пробы. Предварительно каждому дегустатору предлагают открыто ознакомиться с запахом контрольного раствора. Для этого одну из трех колбочек с контрольным раствором тщательно взбалтывают, открывают пробку и предлагают слегка втянуть в нос воздух из колбы у самого горла. После этого проводят закрытую дегустацию растворов в оставшихся трех колбочек, чтобы выявить наличие запаха исследуемой пробы. Для определения привкуса набирают в рот 10-15 мл заведомо известной контрольной пробы, держат во рту несколько секунд, а затем сплевывают. Точно также поступают с остальными растворами.

7. Каждый дегустатор заносит результаты исследования в индивидуальную дегустационную карту (приложение 4) и подписывает ее. Из полученных от каждого дегустатора результатов определения интенсивности запаха выводят среднее арифметическое значение, выраженное целым числом.

8. Характер запаха выражают описательно, например, фенольный, ароматический, посторонний неопределенный и т.д.

9. Вкус и привкус определяют только в модельных растворах из исследуемого изделия при комнатной температуре и при температуре около 40°С по сравнению с контролем методом закрытой дегустации аналогично определению запаха.

10. Привкус характеризуется словами: горьковатый, щиплющий, нефтепродуктов, посторонний неопределенный и т.д. Интенсивность привкуса выражают словами: слабый привкус, ясно выраженный, сильный.

11. Мутность вытяжек характеризуют описательно: слабая опалесценция, заметная опалесценция, слабая муть, сильная муть.

12. 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.

I3. При оценке "заметные" и "сильные" нарушения органолептических изменений вытяжек образец признается непригодным для использования в пищевой промышленности. Запах и привкус выражаются в баллах (таблица 2). При оценке образца выше 2,0 баллов материал не допускается для указанных целей.

Таблица 2

Критерии степени органолептических изменений вытяжек

Интенсивность в баллах	Степень изменений	Определение изменений
0	Запах, привкус отсутствует	Различия не обнаружены ни одним дегустатором
I	Слабый запах или привкус Различия между опытными и контрольными образцами незначительны	Различия заметны и установлены 50% дегустаторов
2	Заметный запах или привкус	Различия, легко определяемые всеми дегустаторами
3	Сильный запах или привкус	Изменения явно заметные и вызывают отрицательный отзыв

Образец дегустационной карты

Фамилия, имя, отчетство _____

Дата проведения анализа _____

№№ растворов, не отличающихся от контрольного _____

по запаху _____ по привкусу _____

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

2. Характер привкуса исследуемого раствора (горьковатый, щиплющий, нефтепродуктов, посторонний, неопределенный).

3. Интенсивность запаха и привкуса исследуемых растворов в баллах.

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

Подпись _____

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

ОБОСНОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ПРОВЕДЕНИЯ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ ВЫТЯЖЕК ИЗ ЛАТЕКСНЫХ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ ПАСТ

В отличие от резиновых прокладок уплотнительные пасты практически не имеют контакта с содержимым консервных банок (см. рис. I). На рис. I приведен увеличенный в 20 раз распил закаточного шва с помощью теневого проектора. Как видно из рис. I, контакт пленки с пищевыми продуктами практически отсутствует. Он может произойти только в случае значительного нарушения геометрии закаточного шва, например, при ударе банки и ее деформации, причем в этом случае содержимое банки до места контакта с пленкой уплотнительной пасты должно пройти по лабиринту путь от точки А до точки Б. Как видно, в этом случае контакт пленки пасты с содержимым банки может происходить только по поверхности шириной "в". Если допустить, что нарушение геометрии шва происходит по всей длине окружности верхнего и нижнего швов банки (что практически не может произойти), то общая поверхность возможного контакта будет равна удвоенной площади кругового кольца шириной "в", т.е.

$$S_{общ.} = 2\pi B(d_n + B) \qquad (I)$$

где: $S_{общ.}$ – общая поверхность максимально возможного контакта;
d_n – внутренний диаметр кольца пасты;
в – ширина кольца пасты в закаточном шве.

В свою очередь, как это видно из рис. I.

$$d_n = Д_б + a \qquad (2)$$

где: $Д_Б$ – наружный диаметр банки;
а – толщина крышки банки.

Из отношений (I) и (2), получаем:

$$S_{общ.} = 2\pi B(Д_б + a + B) \qquad (3)$$

Узел закаточного шва консервной банки
(увеличение I:20)

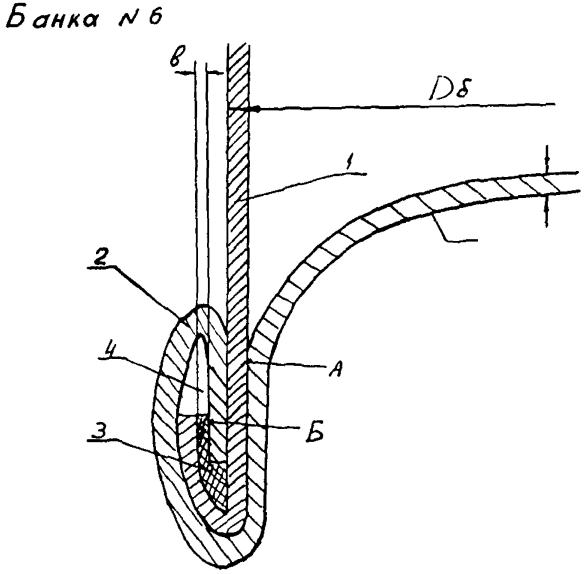


Рис. I

I - корпус банки
2 - донышко
3 - уплотнительная паста
4 - промежуток между I и 2
5 - содержимое банки

металл

Согласно ГОСТ 5981-82, наружный диаметр банок № 6 $Д_Б$ = 87 мм, согласно ГОСТ 15580-70, толщина крышки а = 0,22 мм.

Ширина кольца банок № 6 по данным, полученным при анализе распилов с помощью теневого проектора, равна = 0,1 мм. Подставив эти значения в выражение (3), получаем:

$$S_{общ.} = 2П \cdot 0,1(87 + 0,22 + 0,1) = 54,8 \text{ мм}^2 = 0,55 \text{ см}^2$$

Поскольку объем банок № 6, согласно ГОСТ 5981-82, равен 270 мл, соотношение между общей поверхностью возможного контакта пленки пасты в закатанном шве и объемом содержимого банки будет равно:

$$0,55 : 270 = 1 : 500$$

Так как при закатке банок нельзя полностью исключить случайного контакта содержимого банки с пленкой пасты, принято решение контролировать пленки пасты на содержание в них характерных для каждой данной рецептуры пасты микропримесей. Контроль должен производиться в соответствии с условиями приготовления вытяжек, приведенными в таблице x) и по методикам настоящей инструкции.

Таблица

Рекомендуемые модельные среды и условия приготовления вытяжек

№№ пп	Пищевые продукты	Модельные среды	Отношение общей поверхности образцов ($см^2$) к объему модельной среды (мл)	Температура настаивания °С	Время настаивания, мин
1.	Рыбные, мясные и овощные продукты	Дистиллированная вода	1:500	120	90
		0,5% раствор уксусной кислоты, содержащий 2% хлористого натрия	то же	то же	то же

x) Таблица составлена на основании данных, приведенных в "Методических указаниях" по гигиенической оценке лакированной консервной тары, утвержденной Минздравом СССР.

I	2	3	4	5	6
2.	Соки, маринады	Дистиллированная вода	I:500	I20	20
		0,5% раствор уксусной кислоты, содержащий 2% хлористого натрия	то же	то же	то же
3.	Молочные продукты	Дистиллированная вода	I:500	I20	50
		0,3% раствор молочной кислоты	то же	то же	то же
4.	Безалкогольные напитки	Дистиллированная вода	I:500	I20	60
		0,5% раствор лимонной кислоты, содержащий 3% раствор этилового спирта	то же	то же	то же

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ГИГИЕНИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Из пасты исследуемой рецептуры пленочные образцы готовят следующим образом.

Профильтрованную через марлю навеску пасты 6-8 г выливают струйкой равномерно по всей ширине горизонтально-расположенной фторопластовой пластины размером приблизительно 320х20 $см^2$ ближе к одному из краев. После этого фторопластовую пластину ставят вертикально таким образом, чтобы полоска нанесенной пасты оказалась вверху. Пластину удерживают в вертикальном положении в течение времени, необходимого для полного растекания пасты по ее поверхности. После этого пластину устанавливают в горизонтальное положение и высушивают пасту в течение не менее 5 часов при комнатной температуре. Если в рецептуру пасты входят вулканизующие агенты, то после высушивания пластину с пастой устанавливают в термошкаф и дополнительно термообрабатывают в течение времени, необходимого для вулканизации по техническим условиям на пасту.

После высушивания или термообработки пленку снимают с фторопластовой пластины и вырезают из нее образцы размером I $см^2$. Для гигиенической оценки каждой рецептуры уплотнительной пасты готовят 6 образцов.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ МОЙКА ОБРАЗЦОВ

Перед приготовлением вытяжки образцы пленок из уплотнительной пасты промывают проточной водой комнатной температуры в течение 2-3 мин и ополаскивают дистиллированной водой.

Приготовление вытяжек из образцов

Выбор модельных сред и условия приготовления вытяжек осуществляется в соответствии с таблицей.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫТЯЖЕК

Органолептические исследования[x)] вытяжек проводят согласно п. 3 и приложений 3 и 4.

Санитарно-химический контроль вытяжек проводят на содержание в них ускорителей вулканизации, эмульгатора, диспергатора и ионов металлов по методикам представленным в настоящей инструкции.

---

x) Проводятся учреждения гигиенического профиля.

Форма бланка проведенного химического анализа

Анализ № от "___"_____ 198 г.

по санитарно-химическому контролю резины
марки _____, предназначенной для _____

_____ по разрешению МЗ СССР № _____

Образец _____
(пластина, изделие)

Дата поступления _____

Режим вулканизации _____

Условия эксплуатации изделий:

Температура эксплуатации, °С _____

Соотношение поверхности резины к объему рабочей среды в течение I часа _____

Давление, МПа _____

Особые условия обработки изделия перед эксплуатацией _____

_____

Результаты санитарно-химического контроля

Модельная среда	Условия приготовления вытяжек				Содержание компонентов, мг/л	
	$см^2$ / мл	Т°С: залива-ния	Т°С: настаи-вания	Экспозиция, час	каптакс	тиурам

Заключение: приведенные показатели (не) соответствуют ДКМ

Анализ проведен т. по инструкции № _____
(сотрудник)

Зав. лаб.

Перечень резин, разрешенных Главным санитарно-эпидемиологическим управлением Министерства Здравоохранения СССР для контакта с пищевыми продуктами

№№ пп	Шифр резины	Рецептура резин	Разрешение МЗ СССР	Примечание
I	2	3	4	5
		I. Резины общего назначения - для производства деталей, прокладок, используемых в молочной, безалкогольной, винодельческой, маслобойной, жировой, консервной промышленности для прокладок к бочкам для соленых и мариованных овощей и грибов.		
I.	52-5I0	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчитель - диоктилфталат	№ I23-II/2257-7 24.I2.75	Контакт кратковременный (до I часа)
2.	52-5I9	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчитель - диоктилфталат	№ I23-II/2257-7 24.I2.75	Контакт кратковременный (до I часа)
3.	52-469	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; мягчитель - диоктилфталат	№ I23-I4/I700-7 02.06.75	
4.	52-470	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; мягчитель - диоктилфталат	№ I23-I4/I700-7 02.06.75	
5.	52-I07	На основе каучука натурального НК; ускорители - вулкацит ПэН, сульфенамид Ц; мягчитель - масло вазелиновое	№ I23-II/578-7 I3.05.77	

I	2	3	4	5
6.	52-690Б	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - вулканит ПэН; мягчитель - диоктилфталат	№ I23-II-438-7 04.05.77	
7.	52-III6	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М; ускоритель - сульфенамид "Ц", тиурам; мягчитель - диоктилфталат	№ 3I-П0/8023 09.09.83 ВНИИМТ	
8.	52-III7	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М; ускорители - сульфенамид "Ц"; тиурам; мягчитель - диоктилфталат	№ 3I-П0/8023 от 09.09.83 ВНИИМТ	
9.	52-563	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М с П-23; ускоритель - тиурам; мягчитель - диоктилфталат	№ I23-9/352-7 I3.03.79	
I0.	52-498	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - масло вазелиновое	№ I23-II/I852-7 25.I2.74	
II.	52-509	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М с П-23; ускоритель - вулкацить ПэН; мягчитель - диоктилфталат	№ I23-I4/I276-7 25.04.75	Контакт кратковременный (до I часа)
		2. Резины, применяемые в безалкогольной промышленности		
I2.	52-436	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26 или СКН-26М с П-23; ускоритель - вулканит ПэН, мягчители - диоктилфталат или фригит	№ I23-II/559-7 I0.04.74	

I	2	3	4	5
I3.	52-446	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26 или СКН-26М с П-23; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчители - диоктилфталат и фригит	№ I23-II/559-7 I0.04.74	
I4.	52-498	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - вазелиновое масло	№ I23-II/I852-7 25.I2.74	
I5.	52-40I	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчитель - диоктилфталат	№ I23-I4/2465-7 03.09.75	
I6.	52-448	На основе каучука синтетического этиленпропиленового СКЭПТ-Э и бутилкаучука БК; ускорители - вулкацит ПэН, тиурам; мягчитель - стеарин	№ I23-I4/I276-7 29.04.75	Контакт не свыше I часа при температуре не выше 20°С
I7.	52-5II	На основе каучука синтетического этиленпропиленового СКЭПТ-Э и бутилкаучука БК; ускорители - вулкацит ПэН, тиурам; мягчитель - стеарин	№ I23-I4/I276-7 29.04.75	Контакт не свыше I часа при температуре не выше 20°С
I8.	52-499	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - вазелиновое масло	№ I23-I4/849-7 09.03.76	
I9.	52-500	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - стеарин	№ I23-I4/849-7 09.03.76	
20.	52-500Б	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - вазелиновое масло	№ I23-I4/849-7 09.03.76	
2I.	52-499-I	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - вазелиновое масло	№ I23-I4/849-7 09.03.76	

I	2	3	4	5
22.	52-549	На основе каучука натурального НК и синтетического изопренового СКИ-3С; ускорители - вулкацит ПэН, сульфенамид "Ц"; мягчитель - стеарин	№ I23-I4/89-7 24.02.76	Контакт кратковременный (не более I часа)
23.	52-552	На основе каучука натурального НК и синтетического изопренового СКИ-3С; ускорители - вулкацит ПэН, тиурам; мягчитель - вазелиновое масло	№ I23-I4/89-7 24.02.76	Контакт кратковременный (не более I часа)
24.	52-428Б	На основе каучука натурального НК; ускорители - вулкацит ПэН, сульфенамид "Ц"; мягчители - стеарин	№ I23-I4/89-7 24.02.76	Контакт кратковременный (не более I часа)
25.	52-686	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчители - диоктилфталат, фригит	№ I23-II/438-7 04.05.77	Контакт кратковременный (до I часа)
26.	52-687	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчители - диоктилфталат, фригит	№ I23-II/438-7 04.05.77	Контакт кратковременный (до I часа)
27.	52-687Б	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчители - диоктилфталат, фригит	№ I23-II/438-7 04.05.77	Контакт кратковременный (до I часа)
28.	52-688	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - тиурам; мягчители - диоктилфталат, фригит	№ I23-II/438-7 04.05.77	Контакт кратковременный (до I часа)
29.	52-689	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26МП; ускоритель - тиурам, мягчители - диоктилфталат, фригит	№ I23-II/438-7 04.05.77	Контакт кратковременный (до I часа)

I	2	3	4	5
30.	52-530	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26МШ; ускоритель - тиурам ЭФ; мягчитель - диоктилфталат	№ I23-I4/452-7 I3.05.77	
3I.	52-II2	На основе каучука натурального НК; ускорители - вулкацит ПэН, тиурам; мягчитель - масло И8-А	№ I23-II/699-7 26.07.78	
32.	52-I08	На основе натурального НК; ускорители - тиурам, вулкацит ПэН; мягчитель - масло вазелиновое	№	
33.	6а-3	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М; ускорители - тиурам, сульфенамид "Ц"; мягчитель - стеарин	№ I83-I4/5I0-7 08.02.74	Контакт кратковременный
34.	52-428	На основе каучука натурального НК; ускорители - сульфенамид "Ц", вулкацит ПэН; мягчители - стеарин	№ I23-I4/I842-7 I6.07.74	При условии обязательной гигиенической обработки
35.	ПЛ-2I7	На основе каучука синтетического этиленпропиленового СКЭПТ-3; ускорители - вулкацит ПэН; мягчитель - стеарин	№ I23-I4/2354 I7.07.74	
36.	52-5I7	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускорители - тиурам, вулкацит ПэН; мягчитель - фригит	№ I23-II/2257-7 24.I2.75	Контакт кратковременный (до I часа)

I	2	3	4	5
		3. Резины, применяемые в винодельческой промышленности		
37.	52-435	На основе бутилкаучука НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - стеарин	№ I26-I4/42I8-3 26.I2.73	Контакт не свыше I0 мин при температуре до 40°С
38.	52-437	На основе бутилкаучука БК; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчитель - стеарин	№ I26-I4/42I8-3 26.I2.73	Контакт не свыше I0 мин при температуре до 40°С
39.	52-478	На основе каучука натурального НК; ускоритель - дифенилгуанидин; мягчители - фригит, олеиновая кислота	№ I23-II/I569-7 II.II.74	Контакт не свыше I часа при температуре не более 20°С
40.	52-436	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26 или СКН-26М с П-23; ускорители - вулкацит ПэН, мягчители - диоктилфталат или фригит	№ I23-II/559-7 I0.04.74	
4I.	ПД-2I7	На основе каучука синтетического этиленпропиленового СКЭПТ-Э; ускорители - вулкацит ПэН; мягчитель - стеарин	№ I23-I4/2354 I7.07.74	
42.	52-448	На основе каучука синтетического этиленпропиленового СКЭПТ-Э и бутилкаучука БК,; ускорители - вулкацит ПэН, тиурам; мягчитель - стеарин	№ I23-I4/I276-7 29.04.75	Контакт не свыше I часа при температуре не больше 20°С
43.	52-499	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - вазелиновое масло	№ I23-I4/849-7 09.03.76	
44.	52-428Б	На основе каучука натурального НК; ускорители - вулкацит ПэН, сульфенамид "Ц", мягчитель - стеарин	№ I23-I4/89-7 02.02.76	Контакт кратковременный (до I часа)

I	2	3	4	5
45.	52-446	На основании каучука синтетического бутадиен-нитрильного СКН-26 и СКН-26М с П-23; ускоритель - вулкацит ПэН, мягчители - диоктилфталат и фригит	№ I23-II/559-7 I0.04.74	
46.	52-428	На основе каучука натурального НК; ускоритель - вулкацит ПэН, сульфенамид "Ц"; мягчитель - стеарин	№ I23-I4/I842-7 I6.07.74	
		4. Резины, применяемые для изготовления прокладок и крышек для консервирования		
47.	52-499	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - вазелиновое масло	№ I23-I4/849-7 09.03.76	
48.	52-428	На основе каучука натурального НК; ускорители - вулкацит ПэН, сульфенамид "Ц"; мягчитель - стеарин	№ I26-II/I636-3 I2.I0.73	При условии обязательной гигиенической обработки
49.	52-498	На основе каучука натурального НК; ускорители - тиурам; мягчитель - масло вазелиновое	№ I23-II/636-3 I2.I0.73	
50.	52-III	На основе каучука натурального НК (светлый креп 75%), СКД-ЛР (в растворе бензина 25%); ускорители - тиурам, вулкацит ПэН; мягчители - масло И8-А, стеарин	№ I23-9/434-7 I4.05.80	
5I.	ПЦ-7	На основе каучука синтетического бутадиенового СКД-ЛР; ускоритель - сульфенамид "Ц"; мягчители - масло вазелиновое, стеарин	№ I23-9/69-7 04.02.8I	
52.	52-507а	На основе каучука натурального НК; ускорители - вулкацит ПэН; мягчители - вазелиновое масло	№ I23-I4/848 09.03.76	

I	2	3	4	5
		5. Резины для деталей, контактирующих с молоком		
53.	6а-I	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М с П-23; ускорители - тиурам, сульфенамид "Ц"; мягчители - дибутилфталат, фригит	№ I23-5/I97-3 I9.06.68	
54.	52-433	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М; ускорители - вулкацит ПэН, сульфенамид "Ц"; мягчители - диоктилфталат, фригит	№ I23-I4/88I-7 2I.07.75	
55.	52-446	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М или СКН-26; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчители - диоктилфталат, фригит	№ I23-I2/II54-7 I4.08.79	Дополнительная обработка
56.	52-782	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26ПМ с П-23; ускорители - тиурам, сульфенамид "Ц"; мягчители - диоктилфталат, фригит	№ I23-I2/200-7 2I.02.80	
		6. Резины, предназначенные для изготовления деталей, контактирующих с продуктами питания при повышенных температурах (прокладок к кастрюлям скороваркам, соковаркам; термосам)		
57.	ИРП-I338	На основе каучука синтетического силоксанового СКТВ	№ I26-I4/768-3 I0.06.7I	
58.	ИРП-I344	На основе каучука синтетического силоксанового СКТВ	№ I26-I4/768-3 I0.06.7I	

I	2	3	4	5
59.	52-5I7	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускорители - тиурам, вулкацит ПэН; мягчитель - стеарин	№ I23-II/2257-7 24.I2.75	Кратковременный контакт (до I часа)
60.	6а-2	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - тиурам; мягчитель - дибутилфталат	№ I23-I2/I829-7 28.I2.82 № I26-I4/2845-3 0I.II.72	При условии обязательной гигиенической обработки
6I.	52-448	На основе каучука синтетического этиленпропиленового СКЭПТ-Э и бутилкаучука; ускорители - тиурам, вулкацит ПэН; мягчители - стеарин	№ I26-I4/42I9-3 26.I2.73	
62.	52-439	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26 с П-23; ускорители - вулкацит ПэН; мягчитель - диоктилфталат	№ I23-I2/I829-7 28.I2.82 № I26-I4/2845-3 0I.II.72	При условии обязательной гигиенической обработки
63.	52-444	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М; ускоритель - тиурам; мягчители - диоктилфталат или фригит	№ I23-I4/2I00-7 24.06.74 № I23-II/559-7 I0.04.74 № I23-I2/I829-7 28.I2.82	При условии обязательной гигиенической обработки
64.	С-482	На основе каучука синтетического силиконового СКТВ	№ I23-I4/I70I-7 02.06.75	
65.	52-446	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26 или СКН-26М, или СКН-26МП с П-23; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчители - диоктилфталат, фригит	№ I23-I2/I829-7 28.I2.82 № I23-II/559-7 I0.04.74	При условии обязательной гигиенической обработки

1	2	3	4	5
66.	ВР-1 (5I-3050)	На основе каучука синтетического бутадиенстирольного СКН-26М; ускорители - тиурам, сульфенамид Ц; мягчитель - стеарин	№ I26-II/I092-3 II.08.72	
67.	52-5I8	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускорители - тиурам, вулкацит П-экстра-Н; мягчитель - стеарин	№ I23-II/2236-7 23.03.75	
		7. Резины, предназначенные для деталей комплектующих оборудование пищевой промышленности		
68.	5П-768	На основе изопренового каучука СКИ-3; ускоритель - сульфенамид "Ц"; мягчитель - стеарин	№ 3I-4556 *I0.II.83*	Контакт не выше одних суток при температуре не выше I00°С
69.	5П-769	На основе изопренового каучука СКИ-3; ускоритель - сульфенамид "Ц"; мягчитель - стеарин	№ 3I/4556 I0.II.83	Контакт не свыше одних суток при температуре не выше I00°С
70.	5П-8II	На основе изопренового каучука СКИ-3; ускоритель - сульфенамид "Ц"; мягчитель - стеарин	№ 3I/4556 I0.II.83	Контакт не свыше одних суток при температуре не выше I00°С
7I.	5П-8I5	На основе изопренового каучука СКИ-3; ускоритель - сульфенамид "Ц"; мягчитель - стеарин	№ 3I/4556 I0.II.83	Контакт не свыше одних суток при температуре не выше I00°С
72.	5П-3I26	На основе синтетического каучука бутадиеннитрильного СКН-26; ускорители - сульфенамид Ц, тиурам; мягчитель - диоктилфталат	№ I0/847 29.03.85	При условии предварительной обработки кипячением в воде

I	2	3	4	5
73.	ПС-05 (5П-3326)	На основе синтетического каучука бутадиеннитрильного СКН-40М; ускоритель - сульфенамид Ц; мягчители - диоктилфталат и никзомолекулярный полиэтилен	№ I23-I2/2054 20.0I.86	Контакт с молоком и растительным маслом, продуктами консервирования
74.	5Щ-II85	На основе синтетического силоксанового каучука СКТВ-I; мягчитель - стабилизатор СМ-2	№ 3I/44I8 25.I0.83	
75.	5Щ-I23I	На основе синтетического силоксанового каучука СКТВ-I; мягчитель - стабилизатор СН-2	№ 3I/44I8 25.I0.83	
76.	ПС-23 (5П-2028)	На основе синтетического каучука бутадиеннитрильного СКН-40М; ускоритель - сульфенамид Ц, мягчители - диоктилфталат и низкомолекулярный полиэтилен	№ I23-I2/2054-7 20.0I.86	
77.	ПС-04 (5П-I98I)	На основе этиленпропилевого каучука СКЭП, вулканизующий агент - пероксимон Ф-40	№ I23-I2/2054-7 20.0I.86	Контакт с молоком

ПЕРЕЧЕНЬ

резин, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, которые необходимо дополнительно пересмотреть и согласовать с МЗ СССР

I	2	3	4	5
		I. Резины общего назначения - для производства деталей и прокладок, используемых в молочной, безалкогольной, винодельческой, пивоваренной, жировой, консервной промышленности, для колец к стеклянным консервным банкам, для прокладок к бочкам для соленых и маринованных овощей и грибов		
I.	ИР-39с	На основе бутилкаучука; ускорители - тиурам, вулкацит ПэН, сера; мягчители - вазелиновое масло	№ I26-I4/I824-3 29.I0.66 ГСЭУ МЗ СССР	
2.	ИР-79	На основе бутилкаучука; ускорители - тиурам, вулкацит ПэН, сера; мягчители - стеарин	№ I26-I4/I824-3 29.I0.66	
3.	ИР-23а	На основе бутилкаучука; ускорители - вулкацит ПэН, тиурам, сера; мягчитель - вазелиновое масло	№ I26-I4/I824-3 29.I0.66	
		2. Резины, применяемые в безалкогольной промышленности		
4.	ИР-I08	На основе бутилкаучука; ускорители - тиурам, вулкацит ПэН, сера; мягчитель - вазелиновое масло	№ 08с/Б-7-438 25.02.84	
5.	Рецепт I	На основе каучука синтетического натрий-бутадиенового; ускорители - сера, дифенилгуанидин; мягчители - масло вазелиновое, стеарин	№ 08с/Б-7-I937 03.09.64	
6.	ИР-9I	На основе каучука бутадиенстирольного СКС-50; ускорители - тиурам, сера, дифенилгуанидин; мягчители - вазелиновое масло,стеарин	№ 08с3Б-7-I465 II.0I.64	

I	2	3	4	5
7.	ИР-34	На основе каучука натурального НК; ускорители – тиурам, сера; мягчители – вазелиновое масло, стеарин	№ I26-I4/I824-3 29.10.66.	
8.	И-33	На основе каучука натурального НК; ускоритель – тиурам, сера; мягчители – вазелиновое масло, стеарин	№ I26-I4/I824-3 29.I0.66	
9.	ИР-I07	На основе каучука синтетического натрий-бутадиенового; ускорители – тиурам, вулкацит ПэН, сера; мягчитель – стеарин	№ 08а/Б-7-438 25.02.64	
I0.	ИР-92	На основе бутилкаучука; ускорители – тиурам, вулкацит ПэН, сера; мягчители – вазелиновое масло, стеарин	№ 08а/Б7-I465 II.0I.64	
		3. Резины, применяемые в винодельческой промышленности		
II.	Рецепт 294-3	На основе каучука синтетического натрий-бутадиенового СКБ пищевого; ускорители – сера, дифенилгуанидин; мягчители – вазелиновое масло, стеарин	№ 8Iс/Б-7-73324 22.I0.63	
I2.	278-3-4	На основе каучука синтетического натрий-бутадиенового СКБ пищевого; ускорители – тиурам, сера; мягчители – вазелиновое масло	№ I23-9/I50 20.I0.64	
I3.	ИР-22а	На основе каучука натурального НК и синтетического натрий-бутадиенового СКБ; мягчители – вазелиновое масло, стеарин; ускорители – тиурам, сера	№ I26-I4/I824-3 23.I0,66	

I	2	3	4	5
I4.	I833	На основе каучука натурального НК; ускорители – тиурам, сера; мягчители – вазелиновое масло, стеарин, парафин	№ I26-I4/823-3 29.I0.66	
		4. Резины, применяемые в консервной промышленности		
I5.	№ 3	На основе каучука синтетического натрий-бутадиенового СКБ; ускорители – тиурам, сера; мягчители – вазелиновое масло, стеарин	№ 08а/Б-7-3055 I7.04.63	
I6.	КБ-3	На основе каучука синтетического натрий-бутадиенового СКБ; ускорители – тиурам, сера; мягчители – вазелиновое масло, стеарин	№ 09с/Б-7-I443 22.06.64	
I7.	3а-20	На основе каучука бутадиенового СКБ-30рщ; ускорители – сера, тиурам; мягчители – масло вазелиновое, стеарин	№ I23-II/I99-7 26.07.78	
I8.	№ 4	На основе каучука синтетического натрий-бутадиенового	№ 08а/Б-7-27I 2.04.64	
I9.	Б-22	На основе натурального каучука НК и натрий-бутадиенового каучука СКБ	№ I26-I4/26I0-3 I9.I2.73	
		5. Резины для деталей к оборудованию жировой промышленности		
20.	ИР-60	На основе бутилкаучука БК; ускорители – тиурам, вулкацит ПэН, сера; мягчители – стеарин, парафин	№ 08а/Б-7-2I82 25.I2.62	
2I.	ИР-6I	На основе бутилкаучука БК; ускорители – тиурам, вулкацит ПэН; сера; мягчители – стеарин, парафин	№ 08с/Б-7-2I82 25.I2.62	
22.	ИР-I20	На основе каучука синтетического бутадиен-нитрильного СКН-26; ускорители – тиурам, сера; мягчители – стеарин	№ 08с/Б-7-I569 3.09.64	

I	2	3	4	5
		6. Резины, предназначенные для изготовления деталей, контактирующих с продуктами питания при повышенных температурах		
23.	I746-5с	На основе каучука натурального НК; ускорители - тиурам, сера; мягчитель - вазелиновое масло	№ I23-29 II.03.64	
24.	I9I-3	На основе каучука натурального НК; ускорители - сера, дифенилгуанидин; мягчитель - вазелиновое масло	№ I23-7/32 II.05.62	
25.	ИР-23	На основе бутилкаучука БК; ускорители - вулкацит ПэН, тиурам, сера; мягчитель - вазелиновое масло, стеарин	№ 08с/Б-7-430 II.03.6I	
26.	ИР-23б-4	На основе бутилкаучука БК; ускорители - тиурам, сера; мягчители - вазелиновое масло, стеарин	№ 08с/Б-7-403 2.04.64	
27.	294-3	На основе натрий-бутадиенового СКБ и натурального каучука НК	№ 08с/Б-7-73324 22.I0.63	
28.	Кз-224	На основе натурального НК и натрий-бутадиенового каучука СКБ	№ I26-I4I/2707-3 I4.0I.69	

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ВВЕДЕНИЕ 3

I. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ 4

2. ТЕКУЩИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ САНИТАРНЫЙ НАДЗОР 5

3. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ 7

4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ИЗ РЕЗИН 8

4.I. Общие приемы работы методом тонкослойной хроматографии 8

4.2. Количественное определение анализируемых веществ I4

5. ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫТЯЖЕК ИЗ РЕЗИН I4

5.I. Экстракция вытяжек для анализа методом ТСХ I7

5.2. Определение ускорителей вулканизации и продуктов их превращения I7

5.2.I. Определение ускорителей вулканизации производных дитиокарбаминовой кислоты .. I7

5.2.2. Определение моноэтиламина I9

5.2.3. Определение ускорителей производных 2-меркаптобензтиазола 23

5.2.4. Определение дитиодиморфолина 26

5.2.5. Определение дифенилгуанидина 28

5.3. Определение стабилизаторов (антиоксидантов) ... 29

5.4. Определение пластификаторов эфиров фталевой кислоты (дибутил- и диоктилфталатов) 33

5.5. Определение пероксидов 37

5.5.I. Определение перекиси дикумила и ацетофенона 37

5.6. Определение неионогенного поверхностно-активного вещества (ОП-IO) 38

5.7. Определение ионов цинка 39

6. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ 4I

6.I. Методы определения бария 4I

6.I.IОпределение бария с серной кислотой 4I

6.I.2. Определение бария фотометрическим методом 42

6.2. Фотометрическое определение цинка с родамином С 43

6.3. Спектрофотометрическое определение диспергатора НФ 45
6.4. Газохроматографические методики 45
6.4.I. Методика определения акрилонитрила в вытяжках резин 45
6.4.2. Методика определения стирола 47
6.4.3. Методика определения диоктилфталата и дибутилфталата в вытяжках из резин 50
7. ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ЖИРОВ, НАХОДИВШИХСЯ В КОНТАКТЕ С РЕЗИНАМИ 52
7.I. Определение кислотного числа 52
ЛИТЕРАТУРА 53
ПРИЛОЖЕНИЕ I
Список ингредиентов, разрешенных для изготовления резин, контактирующих с пищевыми продуктами 54
ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Перечень веществ, которые необходимо определять в модельных средах в зависимости от рецептуры резин, и допустимые количества миграции (ДКМ) 6I
ПРИЛОЖЕНИЕ 3
Порядок проведения органолептических исследований 63
ПРИЛОЖЕНИЕ 4
Образец дегустационной карты 66
ПРИЛОЖЕНИЕ 5
Обоснования условий приготовления и проведения санитарно-химических анализов вытяжек из латексных уплотнительных паст 67
ПРИЛОЖЕНИЕ 6
Форма бланка проведенного химического анализа 72
ПРИЛОЖЕНИЕ 7
Перечень резин, разрешенных ГСУ МЗ СССР для контакта с пищевыми продуктами 73

Подп. в печ. 19.04.88 г. Зак. № 293-200-730
ПМБ ЦНИИТЭнефтехима

gost.e-ecolog.ru