

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР
ГЛАВНОЕ САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ

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

СБОРНИК МЕТОДИЧЕСКИХ РЕКОМЕНДАЦИЙ
ТОМ I

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОМЕРОВ И ОТВЕРДИТЕЛЕЙ
ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Киев - 1982

В В Е Д Е Н И Е

Программой КПСС, в планах Советского государства предусмотрена всесторонняя химизация народного хозяйства. Одним из направлений большой химии является производство полимерных материалов. Так, основными направлениями экономического и социального развития СССР на 1981-1985 гг. и на период до 1990 г. планируется увеличить объем производства синтетических смол и пластмасс до 6 - 6,25 млн. тонн. Соответственно расширятся масштабы и области применения этих прогрессивных и экономичных материалов в различных отраслях народного хозяйства.

Особое значение приобретает полимерные материалы в пищевой промышленности в связи с реализацией продовольственной программы - использованием их в качестве различных видов упаковки, в консервной промышленности, в качестве ионообменных полимеров, разнообразных фильтров, в пищевом машиностроении и т.п. способствует борьбе с потерями пищевых продуктов, улучшению их качества и увеличению выхода.

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

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

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

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ВОЗДУХЕ I.

Настоящие методические рекомендации предназначены для определения формальдегида, мигрирующего из полимерных материалов в воздух.

Формальдегид $\text{HC} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{matrix}$ — бесцветный газ. Тпл. — 92°C , Т. кип. — 21°C . Он хорошо растворим в воде, этиловом спирте, эфире и других растворителях.

Формальдегид обладает мутагенными, канцерогенными и токсичным эффектом на теплокровных животных и человека.

Предельно — допустимая концентрация формальдегида в воздухе составляет $0,012 \text{ мг/м}^3$.

ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на взаимодействии формальдегида (предварительно поглощенного из воздуха дистиллированной водой) с димедоном, экстракции продукта взаимодействия (формальдимедона) органическим растворителем, последующем хроматографировании его на пластинках "СИЛУФОЛ" или силикагель — крахмал.

I.

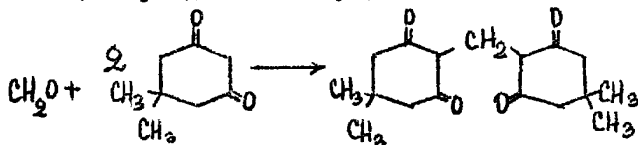
Утверждено Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР В.Е. КОВШИЮ.

20 января 1982 г. № 3315 — 82

Чувствительность метода — $0,03 \text{ мг/м}^3$ (при пропускании 30 л воздуха). При необходимости измерения более низких концентраций формальдегида в воздухе, следует протягивать через поглотительный раствор большее количество воздуха. Так, при пропускании через поглотительный раствор 90 литров воздуха, чувствительность составит $0,01 \text{ мг/м}^3$. Статистическая обработка результатов эксперимента приведена для концентрации $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ мг/м}^3$ (среднее из 9 определений)
 Стандартная ошибка : $0,18 \cdot 10^{-2} \text{ мг/м}^3$
 Доверительный интервал : $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ мг/м}^3 \pm 0,4 \cdot 10^{-2} \text{ мг/м}^3$.
 Относительное стандартное отклонение : 5,4 %.

Зависимость "окраска и размер пятна" наблюдается в интервале 0,05 — 1 мкг формальдегида в пробе, что соответствует 0,5 — 10 мкг формальдимедона на пластянке.

Реакция проходит по следующей схеме :



Вещества, мешающие определению не установлено.

РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

1. Хлороформ, х.ч., ГОСТ 20015-74
2. Димедон ГОСТ 6622-73
3. Стандартный раствор димедона в этиловом спирте
200 мкг/мл. Годен 2 — 3 месяца

4. Стандартный раствор формальдигидона в хлороформе
100 мкг/мл. Годен 2 - 3 месяца
5. Дистиллированная вода
6. Проявляющий раствор : 0,5 %-ный раствор йода в хлоро -
форме. Годен 1 месяц
7. Натрий сернокислый безводный ГОСТ 4166-76
8. Спирт этиловый ректификат ГОСТ 5962-67
9. Силикагель марки КОК

ПОЛУЧЕНИЕ ФОРМАЛЬДИМЕДОНА

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

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

Полученный осадок формальдигидона перекристаллизовывают. Для этого в коническую колбу помещают 10 - 15 мл диметил -

формамида, нагревают до 100°C и постепенно прибавляют осадок формальдимедона. Полученную смесь нагревают до кипения. При наличии нерастворившегося осадка прибавляют несколько миллилитров диметилформида до полного растворения осадка. Полученный раствор охлаждают на воздухе до $20 - 25^{\circ}\text{C}$. Выпавший осадок формальдимедона отсасывают на воронке Бюхнера и промывают этиловым спиртом 2 раза по 5 мл. Осадок сушат на воздухе до постоянного веса. Тпл. $184 - 186^{\circ}\text{C}$. При отсутствии диметилформида осадок формальдимедона можно перекристаллизовывать из этилового спирта.

ОБОРУДОВАНИЕ И ПОСУДА

1. Пластинки для хроматографии :

2.а) "СИЛУФОЛ" и "СИЛУФОЛ ИУ - 254"

б) силикагель-крахмал (40 г. тщательно растертого и просеянного (100 - 120 меш) силикагеля и 1 г крахмала смешивают с 125 мл дистиллированной воды. Смесь растирают до получения сметанообразной массы и равномерно наносят на сухую поверхность пластинок для хроматографирования. Из указанной выше сорбционной массы может быть приготовлено 10-15 пластинок размером 9×12 см

2. Весы аналитические ВЛ - 100-И

3. Колбы мерные емкостью 25 мл ГОСТ 1770-74

4. Воронки химические 50 мл ГОСТ 8613-45

5. Делительные воронки ГОСТ 8613-75

6. Градуированные пипетки с ценой деления 0,01 мл и емко-

- тью 0,1 мл ГОСТ Г774-74
7. Камера для хроматографирования (цилиндрический сосуд с 15 см высотой 20 см с притертой крышкой ГОСТ 10365-75)
 8. Пульверизаторы стеклянные (см. "Химический анализ микроколичеств ядохимикатов" М.А. Клисенко, Т.А. Лебедева, З.Ф. Юркова стр. 291, рис. 24, изд. Медицина, М., 1972г)
 9. Камера для опрыскивания пластинок (стеклянный колпак с 20 см) ТУ 25-11-1022-75
 10. Бани водяные ТУ 64-1-2850-76
 11. Холодильник Либиха ГОСТ 9499-70
 12. Мерные цилиндры на 10 и 25 мл ГОСТ Г770-74
 13. Круглодонные или конические колбы емкостью 50 мл на штативах ГОСТ 10394-72
 14. Колбы конические грушевидные для упаривания растворов на 25 мл ГОСТ 10394-72
 15. Поглотитель Зайцева с пористой пластинкой ТУ 25-11-1031-75
 16. Аспиратор для отбора проб воздуха ТУ 64-1-862-77
 17. Сито капроновое 100 меш (1600 отверстий на 1 см²)

ОТБОР ПРОБ

Воздух со скоростью 1 л/мин протягивают через 2 последовательно соединенные поглотителя в течение 30 минут. Предварительно в поглотители наливают по 5 мл дистиллированной воды. Необходимо проверять дистиллированную воду на содержание формальдегида. При большом количестве формальдегида воду следует перегнать с перманганатом калия в стеклянной посуде. Всего отбирают 30 литров воздуха.

КОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дистиллированную воду из поглотителей объединяют, переносят в колбачку, прибавляют 1 мл спиртового раствора димедона (концентрации 200 мкг/мл) нагревают 10 минут на кипящей водяной бане с обратным холодильником. Охлаждают и экстрагируют хлороформом. Для экстракции продукта реакции (формальдимедона) берут 3 мл хлороформа встряхивают в делительной воронке в течение 5 минут. Экстракцию повторяют еще раз. Хлороформенные экстракты объединяют, пропускают через фильтр с безводным сульфатом натрия и упаривают на водяной бане до объема 0,1 – 0,2 мл. Содержимое колбы после отгона растворителя при помощи градуированной пипетки наносят на хроматографическую пластинку. Проба наносится в одну точку на середину пластинки на расстоянии 1,5 см от ее нижнего края. Нанесение проводится таким образом, чтобы диаметр полученного пятна не превышал 1 см. Справа и слева от пробы на расстоянии не менее 1 см наносят растворы "свидетелей" – стандартные растворы формальдимедона. При отсутствии формальдимедона к 100 мл дистиллированной воды (поглотительного раствора) прибавляют 1 мл водного раствора формальдегида с содержанием 0,5 мкг/мл и проводят все операции, как при проведении определения – формальдегида в водных вытяжках. Аналогичным образом получают "свидетель" с содержанием 1 мкг формальдегида в 100 мл воды. Пластинку с нанесенными пробами помещают в камеру для хроматографирования, в которую наливают растворитель – хлороформ. Высота слоя растворителя на дне камеры не должна превышать 0,5 см

После подъема растворителя пластинку вынимают из камеры, отмечают линию, до которой поднялся растворитель и сушат на воздухе до полного исчезновения запаха растворителя. Для обнаружения препарата пластинку опрыскивают 0,5% - ным раствором йода в хлороформе. Формальдегид обнаруживается на пластинке в виде желто-коричневых пятен на белом фоне. Результат анализа оценивают путем визуального сравнения размера и интенсивности пятен пробы и свидетелей или по калибровочному графику.

ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

На одной пластинке с пробой исследуемого раствора хромотографируют пробы эталонных образцов, содержащих известные количества формальдегида (0,1; 0,2; 0,5; 1,0 мкг стандартного раствора формальдегида). Измеряют площадь пятен эталонных растворов и строят калибровочный график в системе координат \sqrt{F} , $\mu\text{м}$, где :

M - количество стандартного раствора на пластинке в мкг

F - площадь пятна, соответствующая нанесенному количеству вещества в мм^2 .

Идентификацию препарата осуществляют по величине пятна, равное $0,48 \pm 0,02$ (пластинки "СИЛУФОЛЬ" или $0,7 \pm 0,03$ (пластинки оцикагель - крахмал). Параллельно ставят контрольный опыт. Для контроля выполняют те же операции.

СОДЕРЖАНИЕ ПРЕПАРАТА ВЫИЗЛИТ ПО ФОРМУЛЕ : I)

$$X = \frac{C_1 - C_2 \cdot 1000}{9,7 \cdot \eta_0 \cdot 1000} \quad \text{мг/м}^3$$

C_1 - количество мкг формальдидедона, найденное в анализируемой пробе, мкг

C_2 - количество ф ормальдимедона в контрольной пробе,
мкг ;

V_0 - объем воздуха в приведенный к нормальным условиям;

9,7 - фактор пересчета от ф ормальдимедона к ф ормальдегиду ;¹⁾

X - содержание ф ормальдегида, мкг/м³

$$V_0 = \frac{273 \cdot P \cdot V_t}{(273 + t) 760} \quad \text{л, где}$$

V_t - объем воздуха, взятого на анализ в л ;

P - барометрическое давление, мм. рт. см ;

t - температура воздуха в месте отбора проб.

1) Если определение велось в отсутствии ф ормальдимедона в качестве свидетеля, то в формулу для расчета не следует вводить коэффициент 9,7