

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 расширяются масштабы и области применений этих прогрессивных и экономичных материалов в различных отраслях народного хозяйства.

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

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

7.

В настоящий сборник вошли утверждение 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 гигиени и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс под редакцией А.И.Заиченко, авторы: Н.Ф.Казаринова, В.В.Станкевич, В.С.Гуменинн, 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 HCOH – бесцветный газ. Тпл. – 92°C, Т. кип. – 21°C. OH 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 мг/м³.

ПРИНЦИП МЕТОДА

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

I.

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

20 января 1982 г. № 3315 - 82

Чувствительность метода - $0,03 \text{ мг}/\text{м}^3$ (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 $0,01 \text{ мг}/\text{м}^3$. Статистическая обработка результатов эксперимента приведена для концентрации $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ мг}/\text{м}^3$ (среднее из 9 определений).

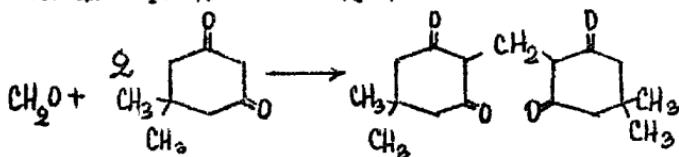
Стандартная ошибка : $0,18 \cdot 10^{-2} \text{ мг}/\text{м}^3$

Доверительный интервал : $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ мг}/\text{м}^3 \pm 0,4 \cdot 10^{-2} \text{ мг}/\text{м}^3$.

Относительное стандартное отклонение : 5,4 %.

Зависимость "окраска и размер пятна" наблюдается в интервале $0,05 - 1 \text{ мкг}$ формальдегида в пробе, что соответствует $0,5 - 10 \text{ мкг}$ формальдимедона на пластинке.

Реакция проходит по следующей схеме :



Вещество, мешающее определению не установлено.

РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

1. Хлороформ, ч.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 формальдимедона в хлороформе 100 мкг/мл. Годен 2 - 3 месяца
5. Дистиллированная вода
6. Проявляющий раствор : 0,5 %-ный раствор иода в хлороформе. Годен 1 месяц
7. Натрий сернокислый безводный ГОСТ 4166-76
8. Спирт этиловый ректификат ГОСТ 5962-67
9. Силикагель марки КСК

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. Вышавший осадок формальдимедона 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 формальдимедона следует упарить спиртовый фильтрат до начала выпадения кристаллического осадка, охладить до комнатной температуры и отфильтровать вышавшие кристаллы формальдимедона.

Полученный осадок формальдимедона 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 диметилформамида до полного растворения осадка. Подученный 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 диметилформамида осадок формальдимедона можно перекристаллизовывать из этилового спирта.

ОБОРУДОВАНИЕ И ПОСУДА

1. Пластиинки для хроматографии :

2.а) "СИЛУФОЛ" и "СИЛУФОЛ ИУ - 254"

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

2. Весы аналитические ВЛА - 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. Градуированние пипетки с ценой деления 0,01 мл и емкостью

- тью 0,1 мл ГОСТ 1774-74
7. Камера для хроматографирования (цилиндрический сосуд с 15 см высотой 20 см с притертой крышкой ГОСТ 10365-75)
8. Пульверизаторы стеклянные (см. "Химический анализ микрокачеств 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-II-1022-75
10. Бани водяные ТУ 64-1-2850-76
11. Холодильник Лисиха ГОСТ 9499-70
12. Мерные цилиндры на 10 и 25 мл ГОСТ 1770-74
13. Круглодонные или конические колбы емкостью 50 мл на плитеах ГОСТ 10394-72
14. Колбы конические грушевидные для упаривания растворителей на 25 мл ГОСТ 10394-72
15. Поглотитель Зайцева с пористой пластинкой ТУ 25-II-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 с емкостью 1 л/мин протягивают через 2 последовательно соединенные поглотители 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.

ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дистиллированную воду из поглотителей объединяют, переносят в колбочку, прибавляют 1 мл спиртового раствора формальдегида (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 встраивают в дальнейшей воронке в течение 5 минут. Экстракцию повторяют еще раз. Хлороформенные экстракты объединяют, процеживают через фильтр с безводным сульфатом натрия и упаривают на водяной бане до объема 0,1 - 0,2 мл. Содержимое колбы после отгонки 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 иода 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 хроматографируют 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} , \sqrt{M} , где :

M - количество стандартного раствора на пластинке в мкг

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

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

СОДЕРЖАНИЕ ПРЕПАРАТА ВЫЧИЛЮТ ПО ФОРМУЛЕ : 1)

$$X = \frac{C_1 - C_2 \cdot 1000}{9,7 \cdot V_0 \cdot 1000} \quad \text{мкг/м}^3$$

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

C_2 - количество формальдимедона в контрольной пробе, мкг;

V_0 - объем воздуха в приведенный к нормальным условиям; 9,7 - фактор пересчета от формальдимедона к формальдегиду;¹⁾

X - содержание формальдегида, мкг/м³

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

V_t - объем воздуха, взятого на анализ в л;

P - барометрическое давление, мм. рт. ст.;

t - температура воздуха в месте отбора проб.

1) Если определение велось в отсутствии формальдимедона в качестве синкетала, то в формулу для расчета не следует вводить коэффициент 9,7