

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор
НПО "Экран"



Леонов

"УТВЕРЖДАЮ"

Зам. начальника Главного
технического управления
МЗ СССР

A handwritten signature in black ink, followed by the date "18.10.90c".

О.Б.Архангельский

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по санитарно-химическому исследованию
детских латексных сосок
и баллончиков сосок-пустышек

Методические указания подготовлены Научно-исследовательским институтом резиновых и латексных изделий Минхимнефтепрома, под редакцией зам.директора по научной работе д.т.н. Д.П.Трофимович сотрудниками химико-аналитической лаборатории (зав.лаб. д.х.н. Ю.Г.Чикишев, н.с. Е.А.Кузнецова, н.с. Б.Е.Гадас), технологической лабораторией (к.т.н. Б.А.Майзелис, к.т.н. И.А.Элькиной), токсикологической лабораторией (зав.лаб. д.м.н. Н.И.Шумская), а так же сотрудниками института гигиены и профилактики заболеваний среди детей и подростков ВНИЦПМ Минздрава СССР (зав.лаб., д.м.н. Кайкина О.В.)

Методические указания предназначены для осуществления предварительной химической оценки вновь разрабатываемых латексных сосок с целью получения разрешения Минздрава СССР и для контроля выпускаемых латексных сосок на заводах отрасли.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

ВВЕДЕНИЕ	
1. ПЯТЬНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ	
2. ТЕКУЩИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ САНИТАРИЙ НАДЗОР	
3. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ	
3.1. Подготовка образца к испытанию	
3.2. Условия санитарно-химического испытания	
4. МЕТОД САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ	
4.1. Органолептические исследования латексных сосок и вытяжек из них	
4.1.1. Выбор дегустаторов	
4.1.2. Органолептические исследования образцов сосок	
4.1.3. Органолептические исследования вытяжек из сосок	
5. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫТЯЖЕК ИЗ ОБРАЗЦОВ ЛАТЕКСНЫХ СОСОК	
5.1. Интегральные методы исследования	
5.1.1. Определение перманганатной окисляемости водной вытяжки	
5.1.2. Изменение величины pH вытяжки	
6. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ВЫДЕРЖИВАЮЩИХСЯ ИЗ СОСОК	
6.1. Определение антиоксиданта агидола-2	
6.2. Фотометрическое определение цинка с роданидом	
6.3. Определение цинка методом ТСХ	
6.4. Определение свинца	
6.5. Определение мышьяка методами Гутцайта	
6.6. Газохроматографическое определение N-нитрозоами- нов в латексных сосках и баллончиков сосок-пустышек	
ПРИЛОЖЕНИЕ: 1. Допустимые количества миграции (ДКМ) химических веществ из сосок или пустышек	
2. Форма бланка проведенного химического анализа	
3. Образец дегустационной карты	

В В Е Д Е Н И Е

В 1974 году впервые были разработаны "Методические указания по санитарно-химическому исследованию детских резиновых и латексных сосок и пустышек", утвержденные МЗ СССР 11.11.1974г.

За период 1974-1990г.г. получены новые данные по обоснованию методических подходов при изучении санитарно-химических и токсикологических испытаний сосок. Химические методы определения отдельных ингредиентов в вытяжке аттестованы метрологической службой. При разработке рецептуры на основе латексов наряду с исходными продуктами необходимо определять в вытяжках продукты их превращения - (нитрозосоединения, амины и др.).

В разработанных "Методических указаниях" уточнены некоторые условия проведения санитарно-химических испытаний и характеристика органолептических свойств изделий. Регламентированы нормы миграции отдельных соединений в вытяжках из сосок.

Новый вариант "Методических указаний" позволяет приблизить санитарно-химическую оценку детских молочных сосок и баллончиков сосок-пустышек к реальным условиям эксплуатации.

1. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Детские молочные соски и баллончики сосок-пустышек должны обладать высокой химической стабильностью и биологической инертностью.

1.2. Рецепт латексной смеси для изготовления детских сосок молочных и баллончиков сосок-пустышек может быть использован после получения токсикологического заключения ВНИИМТ НИО "Экран" Минздрава СССР.

1.3. При изменении состава латексной смеси требуется заново получение токсикологического заключения ВНИИМТ НИО "Экран" Минздрава СССР.

1.4. Образцы молочных сосок или баллончиков сосок-пустышек должны иметь однородную гладкую, сухую, нелипкую внутреннюю и внешнюю поверхность.

1.5. При одорометрической оценке интенсивности запаха сосок выше двух баллов (таблица 4.1), изделия бракуются без проведения дальнейших испытаний.

1.6. Образцы изделий не должны вызывать изменения органолептических свойств, соприкасающихся с ними пищевых продуктов или модельных сред. При оценке запаха и привкуса среды выше одного балла (таблица 4.2), изделия бракуются без проведения дальнейших испытаний.

1.7. Соски или пустышки не должны выделять в контактирующие жидкие среды (модельные среды) химические вещества в количествах, превышающих допустимые уровни миграции (ДКУ). Список ДКУ прилагается (приложение I).

2. ТЕКУЩИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ САНИТАРНЫЙ НАДЗОР

2.1. Текущий Государственный санитарный надзор осуществляется с целью контроля за соблюдением предприятиями утвержденных рецептов и технологических режимов при производстве детских сосок.

2.2. При осуществлении текущего санитарного надзора контролируется наличие нормативно-технической документации на сырье и

изделия - ГОСТ, ТУ, ОСТ, технологический регламент, рецептурная карта с разрешенной рецептурой на изделие.

2.3. Каждая партия, выпускаемая заводом, должна иметь сопроводительный документ (завод-изготовитель, дату выпуска; номер партии и соответствующий нормативно-технический документ, ГОСТ, ТУ и др.).

2.4. В каждую упаковку должна быть вложена инструкция, по применению в которой доводится до сведения потребителя предварительная обработка изделия перед употреблением.

2.5. НИИР (по договоренности с предприятием-изготовителем) не реже одного раза в полугодие проводить испытания образцов изделий, отобранных на производстве на соответствие их требованиям по санитарно-химическим показателям и содержанию нитрозоаминов, изложенным в "Методических указаниях". Результаты испытаний направляются во ВНИИИТ ИПО "Экран" ЦС ССР и доводятся до сведения руководителя предприятия не позднее 15 дней с момента проведения испытаний.

2.6. Для исследования отбирают образцы сосок в количестве 0,02% от партии, но не менее 25 шт. Образцы, взятые для испытаний, предприятию не возвращаются.

2.7. К образцам сосок должны быть приложены следующие сведения, выданные службой главного инженера предприятия:

- подробная рецептура в массовых соотношениях ингредиентов с указанием для них ГОСТ, ОСТ, ТУ и др.
- способ изготовления, технологические режимы
- дату изготовления
- номер партии

2.8. Санитарно-химические исследования сосок и dustышек проводятся предприятиями-изготовителями выборочно, но не реже одного раза в месяц. Результаты фиксируются в яде протокола (приложение 2).

3. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Подготовка образца к исследованию

3.1.1. Образцы перед исследованием промывают проточной водопроводной водой в течение 10 минут. Ополаскивают дистиллированной водой.

3.1.2. После промывки соски кипятят в дистиллированной воде в течение 15 минут с момента закипания. Соски должны быть залиты водой полностью, следить за тем, чтобы они не всплывали на поверхность.

3.1.3. После кипячения образцы извлекают и ополаскивают дистиллированной водой.

3.2. Условия санитарно-химических исследований

3.2.1. Модельная среда

3.2.1.1. Обязательной модельной средой при проведении органолептических и санитарно-химических исследований является дистиллированная вода.

3.2.1.2. В дополнении к дистиллированной воде при определении миграции из сосок отдельных химических соединений, в качестве модельных сред используют раствор хлористого натрия 0,85%:

- а) слабо подщелоченного – на 100 см³ раствора добавляют 4 капли 0,1н раствора едкого натрия;
- б) слабо подкисленный – на 100 см³ раствора добавляют 1 каплю молочной кислоты (рН – 3,6 ± 4,0).

3.2.2. Температура дистиллированной воды и других модельных сред при заливе сосок и в течение всего периода настаивания должна быть равной 38°C (в термостате).

3.2.3. Вытяжки из сосок и пустышек готовят в течение 24 час. при соотношении площади поверхности изделия (см²) к объему модельной среды (см³) 1:1. Общий объем приготовленной вытяжки должен быть не менее 300 см³.

3.2.3. Исследуемые образцы, предварительно обработанные (см. п.3.1) помещают в стеклянный сосуд с притертой пробкой или плотно закрывающейся стеклянной пластинкой и заливают модельной средой соответствующей температуры. Поверхность изделия со всех сторон должна соприкасаться с жидкостью.

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

3.2.5. Параллельно с вытяжкой из образцов в аналогичных условиях готовят контрольную пробу (модельная среда без сосок).

4. МЕТОДЪ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

4.1. Органолептические исследования латексных сосок и вытяжек из них.

4.1.1. Выбор дегустаторов

Для проведения органолептических испытаний привлекают лиц, которые могут четко различать запах, вкус и привкус образцов. Дегустаторов должно быть не менее 5 человек. Каждый дегустатор записывает результаты оценки в индивидуальную карту и подписывает ее (приложение 3).

Отбор дегустаторов проводится на основании их способности определять вкус следующих растворов в концентрации г на 100 см³:

- сладкий - сахараза	0,8
- соленый - хлористый натрий	0,25
- кислый - лимонная или винная кислота	0,03
	0,018
- горький - кофеин или хинин (хлоргидрат)	0,002

и запах:

- уксусная кислота	0,09
- хлороформ	0,05
- водный раствор этилацетата	0,007

Для дегустации пригодны лица, четко различающие указанные эталоны.

4.1.2. Органолептические исследования образцов сосок

При органолептическом исследовании образцов отмечают: характер поверхности (сухая, липкая, гладкая, наличие трещин и т.д.); характер запаха (например: запах ароматический, фенольный и т.д.).

Целью органолептических исследований является обнаружение постороннего запаха, создаваемого химическими веществами, выделяющимися из исследуемого материала.

Оценка интенсивности запаха проводится по 5-ти бальной шкале.

Таблица 4.1

Критерий оценки запаха образцов

Количественная : оценка запаха : (в баллах) :	Характеристика запаха
0	Не отмечается ни одним из дегустаторов
1	Едва заметный. Обнаруживается наиболее чувствительными лицами
2	Слабый, характерный для пленок из натурального латекса, не привлекающий особого внимания, но обнаруживаемый, если указать на него
3	Отчетливый, легко обнаруживаемый дегустатором
4	Обращающий на себя внимание и вызывающий отрицательный отзыв
5	Настолько сильно, что вызывает неприятные ощущения

4.1.3. Органолептические исследования вытяжек из сосок

Вытяжки готовят по п. 3.2 на дистиллированной воде.

При органолептическом исследовании вытяжки отличают:

- характер привкуса характеризуется словами, горьковатый; пиплящий, нефтепродуктов, посторонний неопределенный.

Интенсивность привкуса выражают словами, слабый, ясновыраженный, сильный;

- мутность вытяжек характеризуют описательно: слабая опалесценция, заметная опалесценция, сильная опалесценция, слабая муть, сильная муть;
- 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..

4.1.3.1. Запах и его интенсивность определяют сразу же после окончания экспозиции во всех вытяжках из исследуемого образца путем закрытой дегустации.

4.1.3.2. Привкус вытяжки из исследуемого образца определяют при комнатной температуре и при температуре около 40°C по сравнению с контролем методом закрытой дегустации, аналогичным при определении запаха.

4.1.3.3. Для исследования запаха и привкуса вытяжек в четыре колбы с притертыми пробками вместимостью до 100 см³ вносят: в три колбы по 50 см³ исследуемой пробы. Предварительно каждому дегустатору предлагают открыто ознакомиться с запахом контрольного раствора. Для этого одну из 5-х колбочек с контрольным раствором тщательно взбалтывают, открывают пробку и предлагают слегка втянуть в нос воздух из колбы у самого горлышка. После этого проводят закрытую дегустацию растворов в оставшихся трех колбочках, чтобы выявить наличие запаха исследуемой пробы.

4.1.3.4. Для определения привкуса набирают в рот 5-10 см³ заведомо известной контрольной пробы, держат во рту несколько секунд, а затем сплевывают. Точно также поступают с остальными растворами.

4.1.3.5. В соответствии с табл. 4.2 оценивают интенсивность запаха и привкуса вытяжек из сосок или пустышек. Из всех полученных результатов определения интенсивности запаха и привкуса выводят среднее арифметическое значение, выраженное целым числом и его десятыми долями. Образец считается удовлетворительным, если интенсивность запаха образца (табл. 4.1) не превышает двух баллов, а интенсивность запаха и привкуса вытяжек (табл. 4.2) — не более одного балла.

Таблица 4.2

Критерии оценки органолептических свойств вытяжек
из сосок и пустышек

интенсивность измерений (в баллах)	Степень органолептических изменений (запах, привкус)	Выявление органолептических изменений
0	Запах и привкус отсутствуют	Различия не обнаружены ни одним дегустатором
1	Слабый запах специфичный для пленок из натурального латекса. Различия между опытными образцами незначительны	Различия обнаружены 50% дегустаторов
2	Заметный запах или привкус	Различия, легко определяемые всеми дегустаторами
3	Сильный запах или привкус	Изменения явно заметны и вызывают отрицательный отзыв у всех испытуемых

5. ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫТЯЖЕК ИЗ ОБРАЗЦОВ ЛАТЕКСНЫХ СОСОК

Для анализа используются реактивы квалификации "Оч", "ч.д.а", "х.ч". Подготовка образцов к исследованию и приготовление вытяжек

проводят согласно п.п. 3.2.1.

5.1. Интегральные методы исследования

К интегральным показателям относятся определение величины pH, окисляемости. Эти показатели дают возможность оценивать общее количество мигрирующих веществ из сосок.

Приборы и посуда

1. Потенциометр pH-340 и др. марка со стеклянными электродами, с погрешностью измерения не более 0,1 pH.
2. Сушильный шкаф лабораторный по ГОСТ 7365-65.
3. Весы аналитические типа ВЛА-200 по ГОСТ 24104-80Е и др.
4. Горелки газовые, лабораторные или электроплитки
5. Стаканы стеклянные по ГОСТ 10394-72, вместимостью 100-350 см³
6. Холодильник Либиха по ГОСТ 25336-82Е
7. Бюретки по ГОСТ 20292-74, вместимостью 25 см³ с притертым краном
8. Колбы измерительные по ГОСТ 1770-74, вместимостью 25-1000 см³
9. Стеклянные часы
10. Пипетки мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью 5-100 см³

5.1.1. Определение перманганатной окисляемости водной вытяжки

Необходимые реактивы

1. Калий марганцевоокислый по ГОСТ 4527-71, 0,1N раствор; 0,01N раствор - реактив "а" (готовят в день проведения анализа из 0,1N раствора).

2. Щавелевая кислота^{х)} по ГОСТ 5873-68, перекристаллизованная, 0,1N раствор; 0,01N раствор-реактив "б" (готовят в день проведения анализа из 0,1N раствора).

3. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, в разведении 1:3 по объему (реактив "в").

Проверка серной кислоты для проведения анализа

Исходную химически чистую серную кислоту предварительно проверяют на наличие восстанавливающих веществ. С этой целью проводят следующую пробу: в химический стакан или колбу из бесцветного стекла вместимостью 150 см³ наливают 60 см³ дистиллированной воды, 20 см³ испытуемой концентрированной серной кислоты и 5 см³ 0,01N раствора перманганата калия.

Параллельно ставят контрольную пробу - 60 см³ дистиллированной воды, 20 см³ испытуемой концентрированной серной кислоты. Затем в течение 5 минут ведут наблюдение за окраской жидкости в первой пробе при сравнении ее с контрольной пробой. Розовая окраска в первой колбе должна сохраняться не менее 5 минут. Исследуемая серная кислота непригодна для определения окисляемости, если окраска исчезает раньше.

4. Вода дистиллированная, по ГОСТ 6709-72.

х) Для более длительной сохранности 0,1N раствора щавелевой кислоты рекомендуется при приготовлении его (перед доведением раствора в мерной колбе до метки) добавить 0,1N раствора серной кислоты из расчета 20 см³ 0,1N раствора серной кислоты на 1 дм³ 0,1N раствора щавелевой кислоты.

5.1.1.1. Метод измерения

Для определения окисляемости всегда берут 100 см³ жидкости. Вначале проводят определение окисляемости в "холостой" пробе на проверку титра 0,01N раствора перманганата калия. Затем определяют окисляемость испытуемой вытяжки.

В колбу при помощи пипетки наливают 100 см³ "холостой" пробы и 5 см³ серной кислоты (реактив "в"), опускают капилляры для равномерного кипения, колбу закрывают часовым стеклом, ставят на сетку и содержимое ее нагревают с таким расчетом, чтобы до момента закипания прошло около 7 минут. Отмечают момент закипания. Колбу снимают с огня и в кипящую жидкость из бюретки быстро приливают 15 см³ 0,01N раствора перманганата калия (реактив "а"). Затем колбу вновь ставят на сетку, соединяют с холодильником и кипятят ровно 15 минут, считая с отмеченного момента первоначального закипания. При этом нужно следить, чтобы кипение было равномерным, спокойным. По истечении 15 минут колбу снимают с огня, в нее из бюретки при помешивании быстро приливают 15 см³ 0,01N раствора щавелевой кислоты (реактив "б"), избыток которой тот час же оттитровывают перманганатом (реактив "а"). Необходимо подчеркнуть, что титровать перманганатом можно только обесцветившуюся жидкость. При титровании избытка щавелевой кислоты в "холостой" пробе должно затрачиваться не более 1 см³ 0,01N раствора перманганата калия. Большое количество перманганата указывает на недостаточную чистоту дистиллированной воды. В этом случае определение следует прервать и приготовить вытяжку и контроль на свежей порции дистиллированной воды.

Определение окисляемости испытуемой вытяжки проводят так же, как и "холостой" пробы. В случае необходимости вытяжку берут в разведении: определенное количество вытяжки (10, 20, 50 см³ и т.д.) доводят до 100 см³ при помощи "холостой" пробы. Рекомендуется начинать определение с 50 см³ вытяжки + 50 см³ "холостой" пробы. Если при кипении в течение 8-10 минут (считая с момента первоначального закипания) цвет жидкости не изменяется и она остается прозрачной, следует поставить определение с большим количеством вытяжки. В случае же сильного помутнения и побурения или обесцве-

чивания жидкости определение ставят с меньшим количеством жидкости^{х)}.

Количество вытяжки, взятое для определения должно в конечном счете быть таково, чтобы на титрование избытка щавелевой кислоты в испытуемой пробе пошло перманганата в 3-3,5 раза больше, чем в "холостой" пробе.

Определение следует проводить не менее, чем в двух параллельных пробах (из одной и той же вытяжки или "холостой" пробы). Расхождение между параллельными пробами не должно превышать $0,1 \text{ см}^3$ $0,01N$ раствора перманганата калия.

Пример: на титрование избытка щавелевой кислоты в испытуемой пробе (50 см^3 вытяжки + 50 см^3 "холостой" пробы) пошло 4 см^3 раствора перманганата калия, на титрование "холостой" пробы - $0,8 \text{ см}^3$ перманганата калия.

Нужно взять такое количество вытяжки, чтобы на титрование избытка щавелевой кислоты в нем пошло $2,4-2,8 \text{ см}^3$ $0,01N$ раствора перманганата калия. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{rcl} 50 \text{ см}^3 & - & 4,0 \text{ см}^3 \quad 0,01N \text{ раствора} \\ X \text{ см}^3 & - & 2,4 \text{ см}^3 \quad 0,01N \text{ раствора} \\ X & = & 30 \text{ см}^3 \end{array}$$

Значит для определения нужно взять около 30 см^3 испытуемой вытяжки (соответственно доводи объем жидкости до 100 см^3 при помощи "холостой" пробы).

5.1.1.2. Обработка результатов измерения

Окисляемость (x) выражают в миллиграммах кислорода, затрачен-

^{х)}Рекомендуется во всех случаях проводить определение в 50 см^3 вытяжки до конца для того, чтобы ориентировочно рассчитать количество вытяжки, которое нужно взять для определения.

ного на окисление, в пересчете на 100 см^2 общей поверхности резины, контактирующей с раствором и вычисляют по следующей формуле:

$$X = \frac{(a - b) \cdot K \cdot V \cdot 100 \cdot 0,08}{\Gamma \cdot d}, \text{ где}$$

- а - количество 0,01N раствора перманганата калия, пошедшего на титрование избытка щавелевой кислоты в испытуемой пробе, см^3 ;
 б - количество 0,01N раствора перманганата калия, пошедшего на титрование избытка щавелевой кислоты в "холостой" пробе, см^3 ;
 К - коэффициент поправки для 0,01N раствора перманганата калия;
 В - общий объем испытуемой вытяжки, см^3 ;
 г - объем взятой для определения пробы испытуемой жидкости, см^3 ;
 д - общая поверхность определяемого образца, взятого для приготовления вытяжки, см^2 ;
 0,08 - количество миллиграмм кислорода соответствующего 1 см^3 0,01N раствора перманганата калия.

5.1.1.3. Результаты метрологической аттестации методики:

1. Два результата определения считаются приемлемыми (с доверительной вероятностью 0,95), если расхождение между значениями "а" в этих определениях не превышает $0,1 \text{ см}^3$, и расхождение между значениями "б" также не превышает $0,1 \text{ см}^3$.

2. За результат испытаний принимают среднее арифметическое значение двух приемлемых результатов определения и округляют до единицы второго десятичного разряда после запятой.

3. Два результата испытаний, полученные на пробах сосок одной партии в разных лабораториях, считают приемлемыми (с доверительной вероятностью 0,95), если расхождение между ними не превышает $0,5 \text{ мг } O_2/100 \text{ см}^2$.

5.1.2. Изменение величины pH вытяжки

Величина pH характеризует кислотность или основность вытяжки

из резины или из изделий. Величину рН измеряют потенциометрически.

Допускается изменение рН вытяжки не более $\pm 1,0$ по отношению к рН "холостой" пробы.

Необходимые реактивы

1. Вода дистиллированная, не содержащая углекислоты, по ГОСТ 4517-75. Воду следует предохранять от щелочных и кислых паров.

2. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, 3%-ный раствор.

5.1.2.1. Метод измерения

1. Новую стеклянную посуду для хранения воды предварительно подготавливают, наполняя ее порциями свежей воды через каждые 10 дней в течение 1,5-2 месяца.

2. стакан и колбу, используемые для испытания, обрабатывают горячим раствором соляной кислоты, а затем тщательно промывают водой.

3. Приготовленную вытяжку переливают в стакан вместимостью 50 см³ и определяют значение рН.

5.1.2.2. Обработка результатов измерения

Результат измерений вычисляют по формуле

$$\Delta \text{pH} = (\text{pH})_1 - (\text{pH})_2, \text{ где}$$

ΔpH - изменение величины рН

$(\text{pH})_1$ - величина рН вытяжки

$(\text{pH})_2$ - величина рН "холостой" пробы

5.1.2.3. Результаты метрологической аттестации методики

1. Величину $(\text{pH})_1$ рассчитывают как среднее арифметическое из трех результатов параллельных определений, которые считают приемлемыми (с достоверной вероятностью 0,95); если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами определений не превышает 0,05 ед. pH.

2. Величину $(\text{pH})_2$ рассчитывают как среднее арифметическое из двух результатов параллельных определений, которые считают приемлемыми (с достоверной вероятностью 0,95), если расхождение между ними не превышает 0,02 ед. pH.

3. Два результата измерений величины ΔpH , полученные на пробах сосок одной партии в разных лабораториях считаются приемлемыми (с доверительной вероятностью 0,95), если расхождение между ними не превышает 0,33 ед. pH.

6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ИЗ СОСОК

6.1. Определение антиоксиданта агидола-2 (2,2-метиленбис-6-трет-бутил-4 метилфенол) хроматографией в тонком слое сорбента,

Необходимые реактивы и аппаратура

1. Стандартный раствор агидола-2 в хлороформе с содержанием 100 мкг/см².
2. Хлороформ по ГОСТ 20015-74
3. Гексан по ТУ 6-09-3375-78
4. Этиловый эфир уксусной кислоты по ГОСТ 22300-76
5. Кислота фосфорномолибденовая по ТУ 46-09-3540-79
6. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-81

7. Подвижная фаза (ПФ): смесь гексана с этиловым эфиром уксусной кислоты 9:1.
8. Проявляющий реагент: 10% спиртовой раствор фосфорномолибденовой кислоты
9. Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, 25% раствор.
10. Пластины для тонкослойной хроматографии " Sorbfil " ,
ТУ 26-11-17-89.
11. Камера для хроматографирования (сосуд с притертой крышкой).
12. Пульверизатор стеклянный.
13. Фарфоровые чашки, вместимостью 50-100 см³.
14. Микрошприц вместимостью 0,1 см³, стеклянные капилляры.
15. Делительная воронка по ГОСТ 25336-82Е, вместимостью 200 см³.

6.1.1. Метод измерения

Для определения агидола-2, в делительную воронку, вместимостью 200 см³ наливают 50 см³ вытяжки и экстрагируют 2 раза по 15 см³ хлороформом. Экстракты сливают в фарфоровую чашку и упаривают досуха на воздухе до объема 0,15-0,20 см³. Этот раствор переносят на хроматографическую пластинку с помощью капилляра или шприца на расстоянии 1,5 см от нижнего края пластинки. Справа и слева от пробы микропипеткой или капилляром наносят пятна "свидетелей" - эликвотные объемы стандартного раствора НГ-2246 в количестве 1 и 5 мкг. Пластинку " Sorbfil " помещают в камеру для хроматографирования. После подъема ПФ на 10-12 см, пластинку вынимают, сушат на воздухе и опрыскивают реагентом для проявления и помещают в камеру с парами аммиака.

НГ-2246 обнаруживается в виде синих пятен с $R_f = 0,39 \pm 0,03$.

6.1.2. Обработка результатов измерения

Количественное определение производится:

- 1) путем визуального сравнения размера и интенсивности

окраски пятна, определяемого в пробе с размером и интенсивностью окраски пятен "свидетелей" и выражаются в мг/дм³.

Содержание вещества определяется по формуле:

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

где: A – искомое количество вещества в пробе, мг/дм³;

a – количество препарата в исследуемом объеме, вычисленное как среднее по результатам не менее 2 определений мкг;

V – объем вытяжки, взятой для экстракции, см³

2) по графику зависимости между логарифмом количества вещества и корнем квадратным из площади пятна $\lg A = \sqrt{S}$

Для построения градуировочного графика готовят серию растворов с точно известной концентрацией. 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.

6.1.3. Результаты метрологической аттестации методики

1. Результат испытаний вычисляют как среднее арифметическое значение двух результатов определений.

2. Два результата определений считаются приемлемыми (с достоверной вероятностью 0,95), если расхождение между содержанием вещества в исследуемых пробах не превышает 0,2 мкг.

3. Два результата испытаний вытяжек, приготовленных из сосок одной партии в разных лабораториях считают приемлемыми

(с доверительной вероятностью 0,95), если расхождение между ними не превышает 0,015 мг/л.

З) по измерению интенсивности отраженного света с помощью денситометрии по калибровочному графику или калибровочному коэффициенту.

Для этой цели используют приборы – денситометры любого типа отечественного и зарубежного производства. Запись и обсчет спектрограммы ведут согласно инструкции, прилагаемой к прибору.

6.2. Фотометрическое определение цинка с родамином^{х)}

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

Необходимые растворы и реактивы

1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72
2. Уротропин по ГОСТ 1381-73 – 5% водный раствор
3. Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199-68
4. Родамин С (или В) – 0,02% раствор
5. Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61-75
6. Цинк металлический по ГОСТ 3640-65
7. Аммоний роданистый по ГОСТ 19582-74 – 20% раствор
8. Желатин по ГОСТ 11293-78 – 0,5% раствор

Способ приготовления: навеску желатина переносят в холодную.

^{х)} Определяется только в вытяжках, приготовленных на дистиллированной воде

дистиллированную воду, в течение 1-1,5 часов желатин набухает, затем раствор нагревают, чтобы растворился желатин (но не доводят до кипения).

9. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77

10. Ацетатный буферный раствор.

Способ приготовления: в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 3 см³ концентрированной уксусной кислоты и 15 г уксуснокислого натрия, доводят до метки дистиллированной водой.

11. Стандартный раствор цинка.

Способ приготовления: растворяют 0,1 г металлического цинка в 1 см³ концентрированной соляной кислоты. Раствор осторожно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Затем 25 см³ полученного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. В 1 см³ приготовленного раствора содержится 25 мкг цинка.

6.2.1. Метод измерения

Построение калибровочного графика

В мерную колбу вместимостью 25 см³ последовательно переносят 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 см³ и т.д. стандартного раствора цинка, добавляют последовательно 0,1-0,2 см³ 5% раствора уротропина (нейтрализуют до pH 4,5-5,0), 3 см³ ацетатного буферного раствора, 1 см³ 0,5% раствора желатина и 1,3 см³ 20% раствора роданистого аммония. Раствор хорошо перемешивают, добавляют 2,5 см³ 0,02% раствора йодамина и доводят дистиллированной водой до метки (тщательно перемешивают). Через 25 минут раствор фотометрируют в кювете с толщиной слоя 50 мм и светофильтром № 9 ($\lambda = 630$ нм относительно холостой пробы (смесь реагентов)). Калибровочный график строят в пределах концентрации от 0,5 до 2 мкг/см³ в координатах оптическая плотность - содержание цинка в растворе мкг или мг/дм³.

Определение цинка в водной вытяжке

В мерную колбу вместимостью 25 см³ переносят 2–10 см³ вытяжки и последовательно прибавляют 0,1–0,2 см³ уротропина, 3 см³ ацетатного буферного раствора, 1 см³ 0,5% раствора желатина и 1,3 см³ 20% раствора роданистого аммония. Раствор осторожно, хорошо перемешивают, добавляют 2,5 см³ 0,02% раствора роданида и доводят до метки водой. Тщательно перемешивают. Через 25 минут отбирают три пробы раствора и последовательно фотометрируют на колориметре ФЭК-56М в кювете с толщиной слоя 50 мм с красным светофильтром ($\lambda = 630$ нм) относительно раствора холостой пробы.

6.2.2. Результаты метрологической аттестации методики

а. Группу из трех результатов параллельных определений (с доверительной вероятностью 0,95) для расчетов результата испытания, если расхождение между наибольшими и наименьшими результатами определений не превышает 0,12 мг/л.

б. Два результата испытания, полученные на разных пробах ссск одной партии в разных лабораториях, считают приемлемыми (с доверительной вероятностью 0,95), если расхождение между ними не превышает 0,18 мг/дм³.

6.2.3. Обработка результатов измерения

Содержание цинка в растворе определяют по калибровочному графику и пересчитывают на весь объем полученной вытяжки. Предел обнаружения – 0,25 мг/дм³.

6.3. Определение цинка методом тонкослойной хроматографии

Метод основан на образовании комплексных соединений цинка

с диэтилдитиокарбаматом натрия с последующей экстракцией этого комплекса из анализируемых растворов хлороформом и хроматографировании их в тонком слое сорбента.

Предел обнаружения — 0,01 мг/дм³

Реактивы и аппаратура

1. Вода бидистиллированная
2. Хлороформ по ГОСТ 20015-74
3. Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, 25% раствор
4. Аммиак азотнокислый по ГОСТ 3761-72
5. Цинк хлористый по ГОСТ 4529-78, водные растворы с содержанием ионов цинка 0,04; 0,10; 0,20; 0,40 и 0,60 мг/дм³.

Способ приготовления: 0,208г хлористого цинка растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки в мерной колбе до 1 дм³. В 1 см³ приготовленного раствора содержится 100 мкг цинка.

В мерные колбы вместимостью 250 см³ последовательно переносят: 0; 1; 0,25; 0,5; 1,0 и 1,5 см³ приготовленного раствора и доводят объем до метки бидистиллированной водой. В приготовленных растворах в 1 см³ соответственно содержится 0,04; 0,10; 0,20; 0,40 и 0,60 мкг ионов цинка.

6. Диэтилдитиокарбаминат натрия по ГОСТ 8864-71, 0,1н водный раствор.

Способ приготовления: 0,17г диэтилдитиокарбамината натрия растворяют в бидистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки.

7. Аммиачный сульфидный раствор (рН: 8-9)

Способ приготовления: растворяют в бидистиллированной

воде 10г азотнокислого аммония и добавляют 16 см³ водного раствора аммиака. Доводят объем до 500 см³.

8. Натрий сернокислый, безводный по ГОСТ 4166-76, 5% раствор.

9. Медь сернокислая по ГОСТ 4165-78.

10. Проявляющий раствор:

5% раствор сернокислой меди

11. Бензол по ГОСТ 3955-75

12. Гексан по ТУ 6-09-3375-78

13. Подвижная фаза для хроматографирования:

смесь бензола и гексана в соотношении 5:1

14. Хроматографические пластинки "Sorbfil"

15. Пульверизатор стеклянный с тонким распылителем раствора

16. Делительная воронка по ГОСТ 25336-82Е вместимостью 200-500 см³.

17. Камера для хроматографирования—прямоугольный или цилиндрический сосуд с притертой крышкой, размеры камеры должны обеспечивать размещения в ней необходимых для проведения испытаний хроматографических пластин.

18. Чашки фарфоровые для сушки экстрактов.

19. Мерные юбки по ГОСТ 1/70-74, вместимостью 100, 250, 500, 1000 см³

20. Пипетки градуированные по ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2, 5 см³

21. Воронка с пористым фильтрующим дном

6.3.1. Метод измерения

В делительную воронку переносят 50 см³ исследуемой вытяжки, добавляют последовательно 5 см³ аммиачного буферного раствора, 5 см³ водного раствора диэтилдитиокарбамината натрия и тщательно перемешивают. Образовавшийся комплекс диэтилдитиокарбамината цинка экстрагируют 3 раза по 1 минуте хлороформом 10, 10 и 5 см³, соответственно. После каждой экстракции экстракт фильтруют через стеклянную воронку с пористым фильтрующим дном, заполненную безводным сульфатом натрия. Экстракты собирают в фарфоровую чашку. После последней экстракции воронку промывают 3-5 см³ хлороформа.

Объединенный экстракт упаривают на воздухе в вытяжном шкафу до объема 0,1–0,3 см³ и количественно переносят на хроматографическую пластинку, нанося раствор полоской длиной 1 см и шириной 0,5–0,6 см. На ту же пластинку наносят растворы "свидетелей" – стандартные растворы, полученные при экстракции 50 см³ водного раствора цинка с концентрацией 0,04; 0,10; 0,20; 0,40 и 0,60 мг/дм³.

Пластину помещают в камеру для хроматографирования, на дно которой налит слой подвижной фазы толщиной 0,5 см. Заполнение камеры подвижной фазой проводится за 1 час до хроматографирования. После подъема подвижной фазы на высоту 10–12 см, пластину вынимают, сушат на воздухе и опрыскивают реагентом для проявления.

Диэтилдитиокарбамат цинка проявляется в виде коричневого пятна с $R_f = 0,45 \pm 0,03$.

6.3.2. Обработка результатов измерения

Количественное определение производится путем визуального сравнения размера и интенсивности окраски пятна, определяемого в пробе с размером и интенсивностью окраски пятна "свидетеля" и переводят в мг/дм³.

В случае перегрузки хроматографической пластинки веществом, необходимо разбавить анализируемую вытяжку в n раз (например, 2 раза) и повторить анализ. Тогда концентрация ионов цинка в вытяжке рассчитывается по формуле:

$$C_B = C_P \cdot n \quad \text{мг/дм}^3$$

где: C_B – концентрация ионов цинка в вытяжке, мг/дм³;

C_P – концентрация ионов цинка в разбавленной вытяжке, мг/дм³

n – степень разбавления (например в два раза, тогда $n = 2$).

Операцию по п. 6.3.1 проводят дважды. За результат измерения принимают среднее значение из двух параллельных определений, округленное до первой цифры десятичного разряда после запятой.

6.3.3. Результаты метрологической аттестации методики

Диапазон измеряемых содержаний ионов цинка в водной вытяжке от $0,1 \text{ мг/дм}^3$ до $1,2 \text{ мг/дм}^3$.

Погрешность измерения содержания ионов цинка в водной вытяжке из сосок с вероятностью 0,95 не превышает $\pm 30\%$.

Два результата параллельных определений пригодны для расчета результата измерения, если расхождение между ними не превышает $0,05 \text{ мг/дм}^3$.

6.4. Определение свинца

Реакция основана на образовании окрашенного комплекса ионов свинца с сульфарсазеном.

Необходимые реактивы и растворы

1. Калий железистосинеродистый по ГОСТ 4207-75, 1% раствор.
2. Натрий тетраборнокислый (буря) по ГОСТ 4199-76, 0,05M раствор.
3. Сульфарсазен, по ВТУ МГ УХИ 546-60, 0,05% раствор в 0,05M растворе буры.
4. Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

6.4.1. Метод измерения

100 см^3 вытяжки упаривают до 1 см^3 , затем приобвеляют

0,1–0,2 см³ 1% раствора железистосинеродистого калия (для связывания цинка), 2–3 см³ раствора сульфарсазена в оуре и 2–3 см³ раствора бург. В присутствии ионов свинца образуется оранжево-красное окрашивание.

Предел обнаружения – 0,15 мг/дм³.

6.5. Определение мышьяка методом Гутцайта

Определение мышьяка основано на способности соединений мышьяка под действием атомарного водорода восстанавливаться в мышьяковистый водород, который, соприкасаясь с бумагой, пропитанной бромной ртутью, окрашивает ее в коричневый или желтый цвет.

Необходимые реактивы

1. Калий иодистый по ГОСТ 5232–74, 10% раствор
2. Олово хлористое по ГОСТ 4780–76, 10% раствор в разбавленной (1:9) соляной кислоте.

Способ приготовления:

Лорид олова растворяют при нагревании в концентрированной соляной кислоте, а затем разбавляют дистиллированной водой.

3. Ртуть бромная по ГОСТ 5508–50, 5% спиртовой раствор
4. индикаторная бумага

Способ приготовления:

В свежеприготовленный 5% спиртовой раствор бромида ртути погружают на 30 минут кусочки фильтровальной бумаги, тонкой и плотной, диаметром 20 мм. Затем их вынимают из раствора и помещают на часовое стекло и высушивают на воздухе. Индикаторную бумагу хранят в банке из темного стекла. Срок годности 1 неделя.

5. Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027-61, 10% раствор.
6. Вата или бумага, пропитанная раствором ацетата свинца

Способ приготовления:

Кусочки фильтровальной бумаги (2,5x4 см) или ваты выдерживают в течение 30 минут в 10% растворе ацетата свинца, затем вынимают и высушивают при температуре 105°C.

7. Цинк металлический (не содержащий мышьяка) по ГОСТ 989-75.
8. Стандартный: раствор мышьяка, 1 мг/дм³ А +3

Способ приготовления:

1,3200г трехоксида мышьяка растворяют в 20 см³ 2N раствора едкого натра, раствор разбавляют 20 см³ воды и подкисляют 30см³ 2N раствором соляной кислоты и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят дистиллированной водой до метки.

9. Кислота серная, концентрированная по ГОСТ 4204-77
10. Прибор Гутцайта (см. рис.)

Прибор для определения мышьяка состоит из трех разъемных частей, соединенных между собой шлифами. Нижняя часть прибора колба 1, в которую помещают исследуемый раствор, кислоту и цинк. Высота колбы 90 мм, диаметр - 60 мм. Колба закрывается стеклянной пришлифованной пробкой - 2 (куда помещают вату -5, пропитанную раствором ацетата свинца), которая переходит в трубку 3 с внутренним диаметром 15 мм и высотой 60 мм. Трубка посередине разрезана, края ее в этом месте разбортованы и притерты. Между этими шлифами зажимается индикаторная бумага -4. Верхний конец трубки по притертой пробке 7 укрепляется в стеклянном кожухе -6.

6.5.1. Метод измерения

Построение стандартной шкалы

Приготавливают серию стандартных растворов, которые в

25 см³ дистиллированной воды содержат от 0,5–5 мкг мышьяка.

В склянку прибора переносят 25 см³ раствора известной концентрации мышьяка, прибавляют 5–6 капель хлорида олова, 3–3,2 см³ концентрированной серной кислоты, 5 см³ раствора иодида калия, 1–2 гранулы цинка и тотчас же закрывают склянку насадкой, в которой закреплен кружок фильтровальной бумаги, пропитанной раствором бромной ртути, а в шлифе пробирки 2 помещают кусочки ваты 5, пропитанной ацетатом свинца. По окончании выделения водорода (45 мин) извлекают кружок бумаги с образовавшимся окрашенным пятном. Серия стандартных растворов должна включать 5 известных концентраций. Нулевой стандарт представляет холостой опыт. Кружочки бумаги с образовавшимися окрашенными пятнами целесообразно запаковать для дальнейшего сравнения с исследуемыми растворами для количественного определения мышьяка. Срок хранения стандартов 1 месяц.

6.5.2. Метод измерения вытяжки

25 см³ исследуемой пробы переносят в склянку прибора и проводят определение как описано при построении стандартной шкалы. Содержание мышьяка находят путем сравнения интенсивности окраски пятна исследуемого раствора с пятнами стандартной шкалы и пересчитывают на весь объем вытяжки.

Предел обнаружения мышьяка – 0,008 мг/дм³.

6.6. Газохроматографическое определение N-нитрозоаминов в латексных сосках и саллончиков сосок-пустышек^X

N-нитрозоамины (НА) экстрагируют из сосок дихлорметаном

^X) Методика разработана совместно с сотрудниками института канцерогенеза ВОНЦ АМН СССР д.б.н. т.Лесиной А.И., к.б.н. т.Кривошевой Л.В. и института проблем онкологии им.Р.Е.Кавецкого АИ СССР т.Тиктиным Л.А..

прибор для определения вязкости

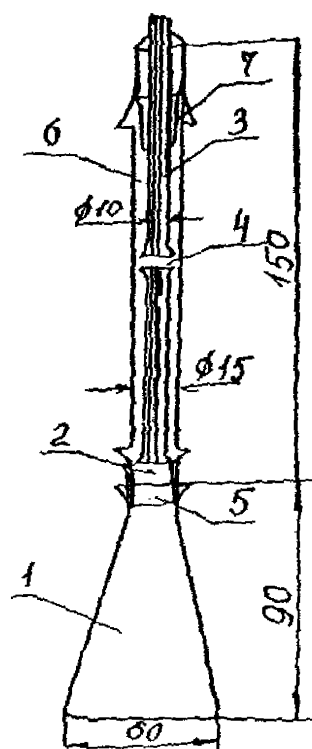


Рис.

или искусственной слюной. Экстракт подвергают вакуумной перегонке, а затем анализируют на наличие летучих НА посредством разделения при помощи газовой хроматографии с использованием термознергетического анализатора.

Необходимые растворы и аппаратура

I. Газовые хроматограф (любой марки)

В качестве детектора – анализатор термознергетической энергии ТЭА-502 или ТЭА-502^А фирмы "Thermo Electron Corporation" (США) и интегратора для газовой хроматографии типа И-02 или любой другой марки.

С.1. Колонка газохроматографическая стеклянная длиной 2,5 м, внутренним диаметром 4 мм.

1.2. Твердый носитель – *Chromosorb NH*, 100–200 м промытый кислотой.

1.3. Жидкая фаза – 10% *Carbowax* 20M + 2% KO_2 относительно веса носителя.

1.4. Условия хроматографирования:

температура испарителя – 225°C

температура колонки – 150°C

Газ носитель: аргон, со скоростью 40 мл/мин.

Детектор – термознергетический анализатор с пиролизной печью с температурой пиролизатора – 470°C, расход кислорода 17 мл/л.

1.5. Самопишущий прибор типа КСН и др.

2. Вакуумный насос

3. Аппаратура для вакуумной перегонки

4. Газовая горелка

5. Двар для жидкого азота вместимостью 1–1,5 дм³

6. Ультразвуковая баня

7. Шкаф сушильный лабораторный по ГОСТ 7365–65

8. Весы аналитические ГОСТ 24104-80Е и др. типа ВЛА-200
9. Цилиндры измерительные по ГОСТ 1770-74Е, вместимостью 25, 50, 100, 200 см³
10. Микрошприц вместимостью 1, 10 мкл
11. Делительные воронки по ГОСТ 25336-82Е, вместимостью 50, 100, 200 см³.
12. Пипетки измерительные по ГОСТ 1770-74, вместимостью 1-10 см³.
13. Колбы измерительные по ГОСТ 1770-74, вместимостью 50, 100, 1000 см³.
14. Пробирки градуированные по ГОСТ 1770-74, вместимостью 1, 5, 10 см³.
15. Метилен хлористый по ГОСТ 9968-73, дистиллированный в колбе и проверенный на отсутствие нитрозоаминов и агентов нитрозации.

Способ проверки:

Дихлорметан хроматографируют в условии анализа. Причина пиков соответствующих нитрозоаминов в растворителе должна быть устранена повторной дистилляцией. Анализ на присутствие НА проводят 1 раз в неделю.

16. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72, не содержащая НА.

Способ проверки.

Экстрагируют 50 см³ воды двумя порциями дихлорметана по 50 см³ и выпаривают до 1 см³. Концентрированный дихлорметан хроматографируют в условиях анализа.

17. Сульфат натрия, безводный по ГОСТ 4166-66
18. Натрий бикарбонат по ГОСТ 4201-66
19. Натрия хлорид по ГОСТ 4233-77
20. Калия карбонат по ГОСТ 4332-65
21. Натрий нитрит по ГОСТ 4197-74
22. Искусственная слюна.

Способ приготовления

- 4,2г - бикарбоната натрия,
- 0,5г - хлорида натрия,
- 0,2г - карбонат калия
- ±0,0 мг - нитрат натрия

Указанное содержание растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды (рН = 9,0).

23. Жидкий азот

24. Баллон со сжатым азотом по ГОСТ 9293-74

25. Стандартный раствор нитрозаминов с содержанием 1 мкг/см³ каждого соединения:

Приготавливают растворы смеси: N-нитрозодиметиламина (НДМА); N-нитрозодиэтиламина (НДЭА); N-нитрозодибутиламина (НДБА); N-нитрозодипропиламина (НДПА), N-нитрозопиперизина (НВПН), N-нитрозопирралидин (НПМР); N-нитрозоморфолин (НМОР).

26. Внутренний стандартный раствор.

N-нитрозодипропиламин с содержанием 0,5 мкг/см³ в дистиллированной воде.

6.6.I. Метод измерения

6.6.1.I. Экстракция хлористым метиленом

Нарезают соски небольшими кусочками 1-2 мм и аккуратно переносят взвешенную порцию (~ 10г) в чистую колбу Элейрмеера со стеклянной пробкой вместимостью 250 см³.

В колбу досыпают хлористый метилен так, чтобы последний покрыл верхний слой образца. Экстракцию проводят дважды по 30 минут на ультразвуковой бане.

Объединенные экстракты сливают в круглодонную колбу. В колбу досыпают внутренний стандарт-раствор N-нитрозодипропиламин в

количество 1 мкг. Оставшийся образец ополаскивают свежим хлористым метиленом, который так же добавляют в объединенный экстракт. В экстракт добавляют до 50+70% дистиллированной воды от общего объема хлористого метилена. Колбу подсоединяют к прибору для вакуумной перегонки.

Схема прибора для вакуумной перегонки представлена на рис. 2.

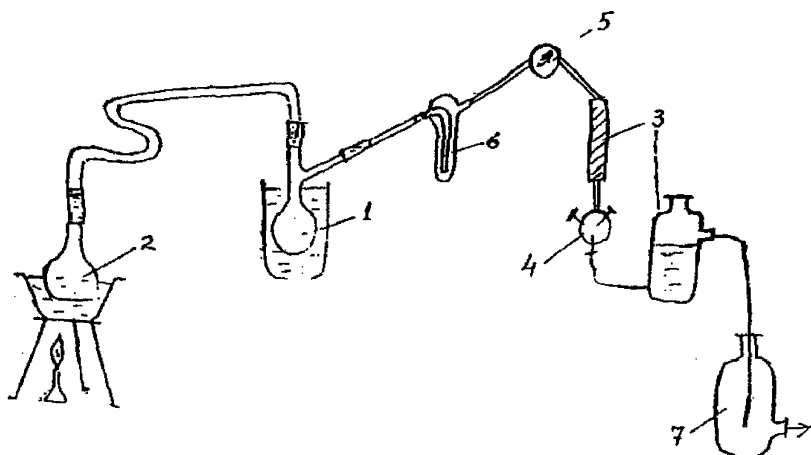


Рис. 2
Схема вакуумной перегонки

Собирают прибор для вакуумной перегонки.

Приемник (I) охлаждают жидким азотом или сухой лед с ацетоном. В системе создают вакуум с помощью вакуумного насоса. Отключают вакуумный насос от системы и проверяют герметичность. После этого начинают нагревать дистилляционную колбу (2) на песчаной бане. Дистилляцию желательно проводить в замкнутой системе, т.е. как можно реже включать вакуумный насос. При перегонке сначала гонится хлористый метилен, а затем отгоняют $\approx 50\%$ дистиллированной воды.

После окончания перегонки от дистилляционной колбы убирают обогреватель, затем после охлаждения убирают от приемника дюзар с жидким азотом и снимают вакуум из системы.

После оттаивания содержимое приемника переносят в делительную воронку, небольшим количеством дистиллированной воды ополаскивают приемник и насадку. Промывную воду добавляют в делительную воронку.

После расслаивания хлористый метилен собирают в колбе. Оставшуюся воду в делительной воронке экстрагируют дважды по 7 см^3 хлористым метилсном.

Объединенный хлористый метилен подсушивают безводным сернокислым натрием и переносят в систему для упаривания хлористого метилена (рис. 2). Упаривание проводят в токе азота на водяной бане при температуре 40°C до $5-7 \text{ см}^3$, затем при комнатной температуре до 1 см^3 . (рис.2)

Полученный упаренный экстракт анализируют с помощью газового хроматографа в качестве детектора — анализатор термической энергии ТЭА-502.

6.6.1.2. Экстракция искусственной слюной

В начале и в конце каждой серии анализов записывают хроматограммы раствора внутреннего стандарта и хроматограммы смеси эталонных нитрозоаминов с концентрацией 1 мкг/см^3 для каждого.

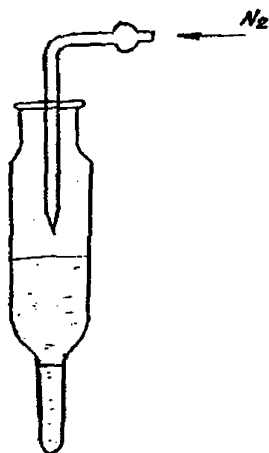


Рис. 3

Система упаривания экстракта под током азота

6.6.1.2. Экстракция искусственной слюной

При экстракции искусственной слюной 10 г измельченного образца нарезанного тонкими полосками шириной 1-2 мм и длиной 2,5-3 см заливают 40 см³ модельного раствора и помещают в

термостат на 24 часа при 40°C. После настаивания экстракт сливают в делительную воронку, досавляют 1 см³ раствора внутреннего стандарта *N*-нитрозодипропиламина. Оставшийся образец промывают 10–15 см³ искусственной слюны и добавляют в делительную воронку.

Экстракцию нитрозоаминов проводят трижды по 15 см³ хлористым метиленом. Объединенный экстракт подсушивают безводным сернокислым натрием и концентрируют в токе азота до объема 1 см³ также, как и при экстракции хлористым метиленом. Концентрированный экстракт анализируют на наличие нитрозоаминов как было указано выше.

6.6.2. Обработка результатов измерения

Количественное содержание исследуемого соединения определяется по формуле:

$$\lambda = \frac{S_x \cdot S_{рн} \cdot P \cdot C_{хн} \cdot 1000}{S_{хн} \cdot S_p \cdot C_{рн} \cdot m} \quad /\text{мкг/кг}/$$

где: S_x – площадь пика исследуемого НА в хроматограмме образца, мм²;

$S_{хн}$ – площадь пика исследуемого НА в хроматограмме стандартного раствора эталонов, мм²;

$S_{рн}$ – площадь пика внутреннего стандарта в хроматограмме раствора внутреннего стандарта, мм²;

S_p – площадь пика внутреннего стандарта в хроматограмме образца, мм²;

P – количество внутреннего стандарта, внесенного в анализируемый объем, мм;

$C_{хн}$ – концентрация исследуемого НА в смеси эталонов, мкг/мл;

$C_{рн}$ – концентрация внутреннего стандарта в смеси эталонов, мкг/мл;

m – количество исследуемого образца, г

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Допустимые количества миграции (ДКМ)
химических веществ из сосок или пустышек

№: Наименование определяемого вещества	Критерий оценки (величина ДКМ, мг/л)	Примечание
I. Осадок	Отсутствие	В вытяжках из латексных сосок и пустышек допускается незначительная опалесценция
2. Запах изделий	Не более 2 баллов	
3. Запах вытяжек	Не более 1 балла	
4. Привкус вытяжки	Не более 1 балла	
5. Окисляемость	Не более 1,0 мг O ₂ /100 см ² поверхности соски	
6. Изменение pH вытяжки	Не более +1,0	
7. Антиоксидант (Агидол-2)	2,0	
8. Цинк	1,0	
9. Свинец, мышьяк	Не должны обнаруживаться методом, приведенным в настоящих методических указаниях	
10. N-нитрозоамины (экстракция хлористым метиленом)	10,0 мкг/кг содержание в готовых изделиях	Нормы вводятся с 01.01.93г.
II. N-нитрозообразующие (экстракция искусственной смолой)	200,0 мкг/кг содержание в готовых изделиях	Нормы вводятся с 01.01.93г.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ФОРМА ЛЯЛКА
ПРОВЕДЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Анализ № _____ от " ____ " _____ 19__ г.
по санитарно-химическому контролю сосок или пустышек
марки _____, по заключению НИИМЛТ НПО "Экран" из СССР
Образец _____
(соска, пустышка)
Дата поступления _____
Режим изготовления _____
(ТУ, ГОСТ)

Результаты санитарно-химического контроля

Модельная среда	Условия приготовления вытяжки	Условия приготовления	Окисляемость	Содержание компонентов, мг/л	Содержание N-нитрозаминов в сосках, мкг/кг
см ² см ³	Т°С	Экспозиция, час	мг О ₂ 100см ³	Агидол-2 ионы цинка ионы свинца ионы мышьяка	Экстракция хло-ристым метиле-ном Экстракция ис-кусствен-ной смо-лой

Заключение: приведенные показатели (не) соответствуют ДДМ

Анализ проведен

по методическим
указаниям _____

Т. _____
(сотрудник)

Зав. лабораторией

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ОБРАЗЕЦ ДЕГУСТАЦИОННОЙ КАРТЫ

Фамилия, имя, отчество _____
 Дата проведения анализа _____
 № растворов (изделий), не отличающихся от контрольного _____
 по запаху _____ по привкусу _____

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

2. Характер привкуса исследуемого раствора (горьковатый, шиплящий, нефтепродуктов, посторонний, неопределенный и т.д.)

3. Интенсивность запаха и привкуса исследуемых растворов в баллах .

№ растворов (изделий)	Запах в баллах	Привкус в баллах
1		
2		
3		

1

2

3