

1936-76

46

Цена 80 коп.

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

К О Н Т Р О Л Ь Н Ы Й
Э К З Е М П Л Я Р
Ф Б У З
Ф Ц Г И Э Р О С П О Т Р Е Б Н А Д З О Р А

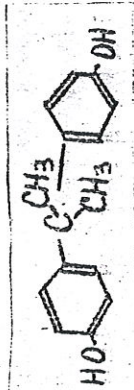
ФБУЗ ФЦГИЭ Роспотребнадзора
Информационный ресурс

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ДИФЕНИЛПРОПАНА, А ТАКЖЕ НЕКОТОРЫХ
ФЕНОЛОВ В ЕГО ПРИСУТСТВИИ, ПРИ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЯХ ИДЕЛЬНИК ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ КОНТАКТА С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ И Т.Д.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЕПАРАТОВ

1. Дифенилпропан (4,4 - диоксибензилдиметилметан, оксифенол "А", динан - $(C_6H_4OH)_2C(CH_3)_2$ имеет следующую формулу:



Чистый дифенилпропан представляет собой кристаллы - белый порошок белого цвета, температура плавления 156-157°C (технический продукт - 150 - 152°C), растворим в этиловом спирте, изопропиловом и бутаноловом спиртах, в горячей воде.

1. Утверждено заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР. А.И. Зыченко.
2 июня 1976 г. № 1436 - 76

ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора
Информационный ресурс

Изомеры :	мол. вес :	Т.-пл. :	Т.-кип. :	Раств.	
				в вод.	в органич. раств.
М-крезол	1,034	11,3	202,3	3,35	раств.
О-крезол	1,047	30,0	191,5	2,45	раств.
П-крезол	1,034	36,0	202,5	1,34	раств.

3. Ф е н о л (оксибензол, карболовая кислота)



Чистый фенол имеет вид длинных бесцветных кристаллов или белой кристаллической массы. Температура плавления фенола $41,5 - 43^\circ C$, температура кипения $- 181,3^\circ$. Под смешивается с водой, спиртом, эфиром во всех отношениях, растворяется в глицерине, бензоле, хлороформе, в эфирных и других маслах и в уксусной кислоте.

Следует иметь в виду, что при хранении в действии света и воздуха фенол окисляется и окрашивается в красный цвет, что объясняется примесью фенолона. (С $C_6H_4(C_2H_5O)_2$), эмалевого красную окраску.

Фенол для приготовления стандартного раствора пересчитывается как указано ниже.

Приготовление фенола. 5 - 7 г фенола помещают в колбу Вюрца емкостью 50 мл, снабженную термометром и пробкой. Воздушным холодильником, конец которого опущен в приемник. Колбу, обернутую асбестовым полотном, осторожно нагревают на асбестовой плите и собирают в приемник фракции фенола выходящую при

ацетоне, диэтиловом эфире, хуже растворим в бензоле и хлороформе. Растворимость в воде при $20^\circ C$ равна $0,04\%$. Следует иметь в виду, что при хранении наблюдается изменение дифенилопропана. Цвет препарата становится серовато-розовым, при хромографическом определении его по методу, изложенному ниже, на хромографической пластинке образуется два пятна. Изменившийся препарат должен быть перекристаллизован из семидесяти процентной уксусной кислоты.

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДИФЕНИЛОПРОПАНА

Дифенилопропан растворяют 1 : 1 в 70% -й уксусной кислоте, нагретой до $65^\circ C$, данную температуру поддерживают при нагревании в водяной бане. Далее раствор охлаждают в течение часа в водяной бане, имеющей температуру около $10 - 12^\circ$. Выпавший кристаллический осадок отделяют фильтрованием через стеклянный фильтр № 3, промывают небольшим количеством холодной дистиллированной воды, снова растворяют осадок в 70% -ной уксусной кислоте и проводят пересативание как указано выше.

Полученный осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 3, промывают холодной дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивают в сушильном шкафу при температуре $70^\circ C$ в течение суток и определяют точку плавления.

2. К р е з о л и - $CH_3C_6H_4OH$ существуют в трех изомерных формах - орто-, мета- и пара - крезолах.

181°, предварительно отбросив первые 8 - 10 капель отгона.
Свежеотгонный фенол следует сохранять в плотно закупоренной посуде, в защищенном от света месте.

Формы метода

Метод основан на экстракции препаратов органическими растворителями из модельных растворов, используемых при исследовании изделий из синтетических материалов, с последующим хроматографированием на пластинках, покрытых тонким слоем силикагеля.

Чувствительность определения дифенилпропана и крезола при обнаружении в виде азокрасителей - 0,01 мг/л, чувствительность определения фенола, п-трелютилфенола и дифенилолпропана при обнаружении парами мода : 0,001; 0,003, и 0,003 мг/л - соответственно.

Реактивы и растворы

1. Ацетон ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$), ГОСТ 2503-63
2. Бензол C_6H_6 , ч.д.а., ГОСТ 5955-68
3. Этилацетат /этиловый эфир уксусной кислоты/ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, х.ч., ГОСТ 5 : 1070-71
4. Йод металлический, ч.д.а., ГОСТ 4159-64
5. Натрий сернокислый безводный ч.д.а. ГОСТ 4166-66.
6. Натрий азотистокислый NaNO_2 , х.ч., ГОСТ 4236-67
7. Глицо медицинский
8. Солиная кислота HCl , х.ч., ГОСТ 4204

9. Хлороформ CHCl_3 , ч.д.а., ГОСТ 3160-51
10. Свиная уксуснокислый Рв ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$), х.ч., ГОСТ 4236-67
11. п- Нитроанилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, ч.д.а., ТУ 99-256-70
12. Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, ч.д.а., ГОСТ 6417-58
13. Крезол $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, ч.д.а., МРТУ 6-09-2796
14. Дифенилпропан (C_6H_5)₂ С (C_6H_4 OH)₂, МРТУ 6-09-7-62

15. Силкагель марки КСК, ГОСТ 3956-54 (сменный от примесей методом И.А. Клисенко и М.В. Писменской); М.А. Клисенко, М.В. Писменская "Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, почве и воде". М., 1968.

16. Проявляющий реактив - смесь двух растворов :
а) 0,1 г п-нитроанилина растворяют в 100 мл соляной кислоты и доводят до 100 мл метилэтанолом и водой.

б) 5 % водный раствор нитрата натрия.
Перед применением оба раствора смешивают в соотношении 10 : 1.

17. Стандартный раствор дифенилпропана : 1 г в растворе едкого натра.

Основной стандартный раствор дифенилпропана с содержанием 100 мкг/мл готовят раствором 0,01 г дифенилпропана (если нужно, перекристаллизованного) в 100 мл едкого натра (если нужно, перекристаллизованного) в 100 мл едкого натра.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 10 мкг дифенилпропана в мл. готовят разбавлением основного раствора

- 10 раз 0,1 н раствором едкого натри.
18. Стандартный раствор дифенилпропана в хлороформе, концентрация 100 мкг/мл.
19. Стандартный раствор фенола в 0,1 н растворе едкого натра. Основной стандартный раствор фенола. В мерную колбу емкостью 50 мл наливают 10-15 мл 0,1 н раствора едкого натри, взвешивают и аналитически весят, затем вносят кристаллик свежеперегонного фенола, взвешивают вторично и доводят объем до метки 0,1 н раствором едкого натри. Вычисляют содержание фенола в мл раствора. Рабочий стандартный раствор с содержанием 10 мкг фенола в 1 мл готовят соответствующим разбавлением основного раствора 0,1 н раствором едкого натри.
- Стандартный раствор основной и рабочий п-требутил-фенола и крезола готовят так же, как стандартные растворы фенола.
20. Стандартный раствор фенола в хлороформе, концентрации 100 мкг/мл.

Приборы посуды

1. Прибор для отгонки растворителя
2. Весы аналитические
3. Камера для хромотографирования
4. Пульверизатор стеклянный
5. Бани водяная

6. Сито капроновое 100 меш.
 7. Микропипетки на 0,1 мл с делениями на 0,01 мл, ГОСТ 1770-54
 8. Воронки делительные емкостью 250 мл
 9. Колбы мерные емкостью 50, 100 мл.
 10. Колбы круглодонные на 100 мл.
- II. Воронки химические
12. Хромотографические пластины "СИМУТОЛ" и "ИМУТОЛ" ЧВ-254.
- Пластины "СИМУТОЛ" представляют собой луженную алюминиевую фольгу со слоем силикагеля, держащего инертный неорганический люминесцентный индикатор. В качестве связующего вещества используют крахмал.
13. Приготовление пластинок с тонким слоем силикагеля: на химически чистые стеклянные пластины размером 9 x 12 см наносят тщательно перемешанную массу, состоящую из 24,5 г силикагеля, 1 г глицерина и 50 мл дистиллированной воды.

14. Установка для нанесения раствора на пластину (рис. 1) состоит из стеклянной трубки, нижний конец которой погружен в капилляр, металлического микрометра, установленного на деревянной подставке, имеющей отверстие диаметром 1,5 см. Стеклянную трубку с микрокапилляром можно легко изготовить из шпателя на 2 см, вставив на ней деления, позволяющие следить за подъемом раствора при засыхании его через капилляр. Нижние концы пластины оттягивают в микрокапилляр такой

чтобы капля из капилляра капля исследуемого раствора на хроматографической пластинке давала пятно диаметром около 5 мм.

Металлический микровит длиной 100 мм имеет 100 витков. На верхнем конце витка имеется круглая головка диаметром 25 мм, толщиной 10 мм, ребристая по окружности, плотно соединенная с винтом. На нижнем конце витка имеется подвижная круглая металлическая пластина диаметром 35 мм. Микровит укреплен на деревянной круглой подставке диаметром около 120 мм, толщиной около 25 мм с помощью металлической дужки и шайбочки. В середине деревянной подставки имеется круглая ямочка (место для трубки) диаметром около 40 мм.

Верхняя часть стеклянной трубки с капилляром при помощи резиновой трубки присоединяется к резиновой груше, помещенной между пластиной микровита и деревянной подставкой. Ставлявая звинчиванием витка грушу, вытесняет из нее небольшое количество воздуха через микрокапилляр, после чего микрокапилляр погружают в исследуемый раствор. При обратном движении витка расширяют грушу и засасывают исследуемый раствор в капилляр.

15. Чашки фарфоровые диаметром 5,5 см. ГОСТ 9147-59

16. Лампа накаливания 300 - 500 вт.

17. Эксикатор.

18. Груша резиновая № 3.

19. Резиновая трубка диаметром около 0,4 мм.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА ДИФЕНИЛПРОПАНА И ДИФЕНИЛПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ П-КРЕЗОЛА И ФЕНОЛА.

Ход определения

100 мл модельного раствора, используемого при исследовании издается из синтетических материалов (проба I), помещают в делительную воронку и экстрагируют трижды по 20 мл хлороформом или сернистым эфиром. Экстракты с эфиром фильтруют через бумажный фильтр, сушат над слоем безводного сернистого натрия и уваривают в приборе отгонки растворителя до объема 0,2 - 0,3 мл. Затем упаренный экстракт количественно переносят с помощью шприца или микропипетки на слой сорбента на расстоянии не менее 1,5 см друг от друга и от краев пластинки.

Диаметр наносимого на слой сорбента пятна должен превышать 0,5 см. Хроматографирование производят в термостатической камере, заполненной системой растворителей: бензол - этилацетат 9:1. Фронт системы растворителей поднимают по слою сорбента на высоту 10 см. После этого пластинку сушат на воздухе до отсутствия запаха растворителей и присыпают промывочным реактивом. (16).

При обработке промывочным реактивом анализамне вещества проявляются в виде желтых пятен с величиной R_F для крезола 0,50 ± 0,05, дифенилпропана - 0,33 ± 0,03 фенола

Для количественной оценки пластинку дополняют только окрашиваят 15 % раствора щелочи. Пятна приобретают раску от

46.

светло-розового до лимонно-красного цвета.

Концентрацию анализируемых веществ устанавливают путем сравнения площади и интенсивности окрашивания пятен со стандартами используя для этих целей хлороформные растворы.

Расчет количественного содержания производят по формуле

$$X = \frac{A}{B} \cdot 100$$

где

X — определяемое содержание препарата в мкг;

B — количество мл вытяжки, взятой для исследования;

A — экспериментально найденное содержание препарата в пробе путем визуального сравнения.

Прямая зависимость концентрации крезола и дифенилэтилена от диаметра и интенсивности окрашивания пятна наблюдается в интервале содержания вещества до 10 мкг.

ЭКСТРАКЦИЯ И ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ, ПЕРЕЧИЩЕННЫХ НИЖЕ.

В о д а

- 0,3 % раствор молочной кислоты
- 5 % раствор поваренной соли
- 2 % раствор уксусной кислоты, содержащей 2 % поваренной соли
- 2 % раствор лимонной кислоты
- 20 % раствор и 40 % раствор этилового спирта,
- 1 % раствор уксусной кислоты — проводится по

описанной методике.

При работе с модельной средней — 3 % раствором молочной кислоты, ее надо разбавить в 2 — 3 раза, так как экстракт 3 % раствора молочной кислоты дает "хвост" на пластинке.

При работе с модельной средней — 96 % раствором этилового спирта, надо упаривать до объема 0,1 ÷ 0,2 мл. нанести на хроматографическую пластинку.

При работе с яблочным вином удалить из яблочного вещества. Для этого хлороформный экстракт промыв 10-15 мл

10 % раствора уксуснокислого свинца и малейшее определение ведут по вышеописанной методике.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА, ДИФЕНИЛПРОПАНА И П-ТРЕТБУТИЛФЕНОЛА.

1. Определение фенола

В три делительные воронки вносят в пробирку № 1-100 мл исследуемой вытяжки, в две другие воронки по 100 мл контрольного модельного раствора.

К каждой вытяжке и контрольные модельные растворы перед определением фенола необходимо нейтрализовать по pH 6,5-7 10 % раствором едкого натрия. Затем в воронку № 2 добавляют 0,2 мг фенола, а в воронку № 3 по 0,5 микрограмма фенола, дифенилпропана и п-третбутилфенола в виде их стандартных растворов. Далее в воронки № 2, 1, 3 добавляют по 3 мл хлороформа и экстрагируют фенол путем энергичного перевертывания воронок 40-50 раз, не допуская взбалтывания раствора

во избежание образования стойкой эмульсии.

После расслоения жидкостей хлороформенный слой сливают в фарфоровые чашечки диаметром 5,5 см.

Описанием образом производят экстракцию еще два раза, используя для извлечения по 3 мл хлороформа.

Хлороформенные экстракты из каждой воронки собирают в соответствующие фарфоровые чашечки и дают хлороформу испариться в вытяжном шкафу при комнатной температуре до 4-5 капель.

Нанесение исследуемых растворов на хроматографическую пластинку

Полученный после упаривания хлороформенный раствор засасывают из фарфоровой чашки в отогретую трубку с капилром при помощи специальной установки (рис. I). Чашку снова обрабатывают хлороформом, беря при этом 0,5 мл, дают испариться до 3-4 капель, которые засасывают в тот же капилляр. Обработку чашки 0,5 мл хлороформа повторяют еще раз.

Растворы наносят на хроматографическую пластинку следующим способом: стеклянную трубочку с капилляром, содержащую хлороформенный раствор, устанавливают так, чтобы его конец был так близок к пластинке, как только можно, чтобы не нарушить поверхностного слоя. Работу ведут в вытяжном шкафу при боковом освещении конца капилляра электрическим светом (настойная лампа). При этом на пластинку падает тень от капилляра в виде темной линии. Устанавливают пластинку так, чтобы тень от конца капилляра касалась линии старта на

расстоянии около 1 мм от точки, в которую должна быть нанесен раствор.

Далее с помощью винта регулируют расстояние трубки с капилляром таким образом, чтобы последующая капля падала из капилляра на пластинку после того, как предыдущая капля уже сохла.

Пластинку с нанесенными растворами подвергают хроматографии-розанни в системе растворителей: хлороформа - азот (3:1). После того, как растворитель достигнет линии фронта, эстину вынимают и оставляют в вытяжном шкафу до полного испарения растворителя.

Для проявления нитрат пластинку помещают в эксикатор, на дно которого предварительно, за 2-3 часа были помещены кристаллы йода, закрывают эксикатор крышечкой и освещают пластинку светом от лампы накалывания 500 - 500 Вт с зеркалаым отражением. Лампу располагают на расстоянии приблизительно 10 см от крышки эксикатора. Время проявления 3 - 5 мин. Затем пластинку вынимают из эксикатора и сушат на воздухе (в вытяжном шкафу) до испарения избытка йода. При наличии фенолов на светлом фоне пластинки образуются желто-бурые пятна.

При наличии на хроматограмме желтого бурого пятна от испарения йода, определяют место его расположения фенолом, определяют количество фенола.

Количественное определение фенола проводят путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятна от исследуемого раствора с интенсивностью окраски и размером пятна от стандартных растворов фенола, полученных одним

временно на одной и той же пластинке с исследуемым раствором, используя для этого мелочные стандартные растворы

2. Определение фенола в присутствии дифенилпропана и п-третбутилфенола

Дифенилпропан и п-третбутилфенол при хроматографическом определении образуют на пластинке пятна желто-бурого цвета, аналогичные пятнам фенола. Однако место положение их различно. R_f дифенилпропана около 0,12; фенола - 0,46; п-третбутилфенола - 0,55.

Следует отметить, что величина R_f зависит от целого ряда факторов: равномерности и толщины разделительного слоя, конструкции величины и насыщенности камеры, температуры окружающей среды и др. Таким образом, величина R_f не является строго постоянной.

Поскольку пятна, образуемые дифенилпропаном, располагаются на пластинке на значительном расстоянии от пятна образуемого фенолом, дифенилпропан не мешает определению.

Пара-третбутилфенол образует на хроматограмме пятно, расположенное на довольно близком расстоянии от пятна образуемого фенолом и может мешать определению его разработанным методом.

Для того, чтобы увеличить расстояние между пятнами фенола и п-третбутилфенола, пластинку с нанесенными экстрактами, полученными, как описано на странице 47 помещают в камеру для хроматографирования.

После того, как смесь растворителей достигает линии фронта (10 см от линии старта).

пластинку вынимают, дают растворителям испариться с пластинок и проводят повторные хроматографирования в той же системе растворителей. Линия фронта при этом должна находиться на расстоянии 13 см от линии старта. Далее пятну вынимают из камеры, дают растворителям испариться пролив льдом хроматограмму в парах йода, как описано на стр. 49

Количественное определение фенола проводят, как указано на стр. 45.

Если на хроматограмме наряду с пятном фенола, полученным из исследуемого раствора, имеется пятно, место положение которого соответствует пятну от стандартного раствора п-третбутилфенола, считают, что в исследуемом растворе обнаружен п-третбутилфенол.

3. Определение дифенилпропана в присутствии фенола и п-третбутилфенола.

Фенол и п-третбутилфенол дают на хроматографической пластинке вышеуказанным методом бурные пятна, место положение которых сильно отличается от местоположения п-третбутилфенола. Следовательно, фенол и п-третбутилфенол не мешают его определению.

Ход определения

Исходя из допустимого количества миграции фенола и пропана из исследуемых изделий в контактирующие с ними модельные растворы (0,01 мг/л), а также из чувствительности

методе его определения для исследования необходимо взять 20 мл раствора. При этом, если образец отвечает гигиеническим требованиям, на хроматографической пластинке не должно быть желто-бурого пятна, отвечающего местоположению дифенилпропана, которое определяет по пятну от 0,3 мкг стандартного раствора дифенилпропана, нанесенного на ту же пластинку одновременно с исследуемым раствором.

Расчет содержания препаратов производят, как указано выше.

Метод определения крезала и дифенилпропана был апробован при анализе образцов консервной тары, покрытой лаками № 651017 и 918392 (производства ГДР).

Метод определения фенола, дифенилпропана и п-третбутилфенола проверен на модельных растворах, используемых при санитарно-химическом исследовании иглелки, а также на винтажах из кедели, изготовленных с применением лаков ЭП-527 и ЭП-547, без добавления и с добавлением к ним определенных количеств указанных фенолов.

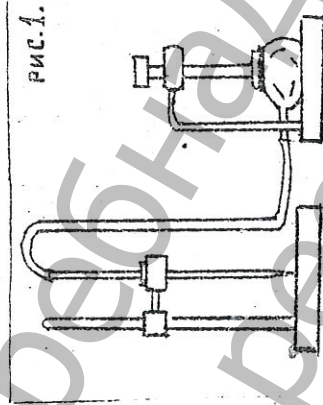


рис. 1.