

**МЕТОДИЧЕСКОЕ УКАЗАНИЕ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПЕРЕХОДА ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ В КОНТАКТИРУЮЩИЕ С НИМИ ВОЗДУХ, МОДЕЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ, СУХИЕ И
ЖИДКИЕ ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ**

РАЗРАБОТАНО Московским технологическим институтом мясной и молочной промышленности (В.Д.Феофанов, Н.Ф.Толикина, Н.А.Тарасова)

УТВЕРЖДЕНО Заместителем Главного санитарного врача Союза ССР Д.Н.Лоранским 30 марта 1972 г. N 942-72

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы, предназначенные для применения в контакте с пищевыми продуктами, не должны обладать запахом и выделять химические вещества в количествах, опасных для здоровья человека.

При неполном удалении органических растворителей из полимеров после проведения определенных технологических операций (пленкообразование из раствора, нанесение печати, лакирование и т.д.) остатки растворителей могут переходить из полимера в пищевые среды. Такой переход возможен как при непосредственном контакте полимера со средой, так и через газовую фазу. Органические растворители, даже в очень малых количествах, могут вызывать существенные изменения в органолептике пищевых продуктов.

Следы растворителей можно обнаружить органолептически, однако вследствие субъективности, органолептический метод практически непригоден для количественного анализа.

Предлагаемый газохроматографический метод позволяет определять микроколичества летучих органических растворителей в полимерных материалах и пищевых средах.

В настоящее время газовая хроматография является одним из основных методов анализа летучих соединений. К достоинствам газохроматографического метода относятся универсальность, высокая чувствительность, простота и быстрота выполнения анализа и надежность результатов. Для целого ряда веществ газохроматографический метод по чувствительности превосходит органолептический. Существенным преимуществом газохроматографического метода является возможность количественного определения перехода летучих соединений из полимерного материала непосредственно в пищевые продукты, имеющие специфический запах и вкус (сыр, растительное масло и т.д.).

Газохроматографический метод был успешно применен для определения следов органических растворителей различных классов метилхлорида, циклогексана, бензина, ацетона, метилэтилкетона, толуола.

Данное методическое указание составлено на основе большого экспериментального материала, накопленного авторами, а также с учетом данных зарубежных исследователей.

Принцип метода

Метод заключается в извлечении растворителя из исследуемого образца материала при нагревании его в герметически закрытой емкости, отборе пробы паровоздушной смеси над образцом и хроматографировании пробы на газовом хроматографе.

Анализ растворителя в газовой фазе дает информацию о том количестве растворителя, которое может перейти из образца материала в газовую фазу в условиях испытания. Для ускорения перехода и возможно более полного извлечения растворителя испытание проводят при повышенной температуре.

Площадь пика (высота для узких пиков) растворителя на хроматограмме пропорциональна его парциальному давлению в газовой фазе над образцом. Парциальное давление летучего компонента связано с его содержанием в образце соотношением:

$$P = \gamma x P^{\circ},$$

где P - парциальное давление летучего компонента,
 γ - коэффициент активности,

x - содержание летучего компонента в образце,

P° - упругость пара летучего компонента в виде чистой жидкости при данной температуре.

Следовательно, $x = \frac{S}{\gamma P^\circ}$, где S - площадь (высота) пика. При постоянном коэффициенте активности ($\gamma = \text{const}$) получаем прямо пропорциональную зависимость площади (высоты) пика от содержания растворителя в образце.

Чувствительность метода порядка $10^{-4}\%$.

Реактивы

1. Анализируемые органические растворители, х.ч.
2. Твердый носитель - хромосорб W , целит 545 с размером зерна 60-80 меш.
3. Жидкая фаза - карбовакс с молекулярным весом 1500, 4000, 6000, сквалан, апиэзон α .
4. Аргон чистый по ГОСТ 10157-62 или азот по ГОСТ 9293-59.
5. Водород технический марки А по ГОСТ 3022-61.
6. Воздух сжатый.

Приборы и посуда

1. Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором марки ЛХМ-7А или хроматограф другого типа (Цвет-1, Цвет-6, Хром-31) с тем же детектором.
2. Колонка из нержавеющей стали диаметром 4-6 мм и длиной 1-4 м.
3. Термошкаф на 200 °С с термометром и терморегулятором.
4. Стеклянные емкости с навинчивающейся пробкой на 50 и 500 мл.
5. Пипетки на 1, 2, 5 мл.
6. Микрошприц типа МШ-10.
7. Медицинский шприц типа "Рекорд" на 1-5 мл.
8. Силиконовая резина для прокладок толщиной 2 мм.

Ход определения

Образец исследуемого материала весом 1-5 г для полимеров (пленки, покрытия, пластины) и 10-50 г для пищевых продуктов измельчают и помещают в стеклянную емкость на 50 мл, которая герметически закрывается навинчивающейся пробкой (лучше всего из полипропилена или фторопласта) с прокладкой из термостойкой силиконовой резины. В центре пробки должно быть отверстие для прокалывания прокладки иглой (рис.1).

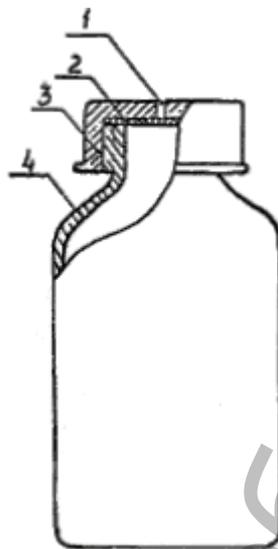


Рис.1. Сосуд для нагрева образцов

1 - отверстие для отбора пробы; 2 - уплотнительная прокладка; 3 - крышка с резьбой; 4 - стеклянная емкость.

Емкость с образцом помещают в шкаф, нагретый до заданной температуры (см. таблицу), и выдерживают до тех пор, пока количество растворителя в газовой фазе станет постоянным. Оптимальное время прогрева образца определяется экспериментально путем отбора газовых проб через определенные интервалы времени и их хроматографированием.

Примеры газохроматографического определения ряда органических растворителей.
Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, колонки из нержавеющей стали

Тип растворителя	Анализируемый образец	Навеска образца в /г/в емкости на 50 мл	Т-ра нагрева образца, °С	Время нагрева образца, мин	Наполнитель колонки	Длина колонки, м	Диаметр колонки, мм	Т-ра колонки, °С	Расход газа-носителя, мл/мин	Чувствительность определения, %
Бензин	Полиэтилен среднего давления	5	125	30	Хромосорб W с 20% карбовакса 1500	3,4	6	30	50	10 ⁻⁴
	Водная вытяжка	10	60	10	"	3,4	6	30	50	10 ⁻⁴
	Подсолнечное масло	10	60	10	"	3,4	6	30	50	10 ⁻⁴
Метилхлорид	Пленка на основе гидрохлорида каучука	0,3	100	15	Рисорб зернением 0,3-0,5 мм с 10% полиэтиленгликоль адипината	1,7	6	100	40	10 ⁻⁴
	Водная вытяжка	10	60	10	"	1,7	6	100	40	10 ⁻⁴
	Вытяжка 3% р-ра молочной кислоты	10	60	10	"	1,7	6	100	40	10 ⁻⁴
	Вытяжка 3% р-ра поваренной соли	10	60	10	"	1,7	6	100	40	10 ⁻⁴

Циклогексан	Водные дисперсии каучуков	10	150	30	Хромосорб W с 20% карбовакса 1500	1	4	80	50	10-4
	Сыр	15	150	30	"	1	4	80	50	10-4
Ацетон	Капсулы на основе ацетофталата целлюлозы	3	80	15	Хромотон силонизированный зернением 0,4 мм с 15% Апиезона	1	4	100	50	10-4

При этом температура нагрева должна: 1) обеспечивать достаточно полное и быстрое извлечение растворителя из исследуемого образца; 2) не превышать температуру термического разложения исследуемого материала, так как продукты разложения могут мешать анализу растворителей. Например, при определении перехода метилхлорида из пленки на основе гидрохлорида каучука в воздушную среду температура нагрева образца не превышает 100 °С; при определении бензина, переходящего из полиэтилена среднего давления, - 125 °С. Модельные растворы нагревают до 60-80 °С, предварительно насыщая их солью (сульфатом натрия или хлоридом натрия) для снижения давления воды над раствором.

Время выдержки образцов при указанной температуре для полимерных пленок и водных сред составляет 10-15 мин, для масла 15-20 мин, для твердых пищевых продуктов 30-60 мин. Оптимальное время нагрева легко определить экспериментально путем отбора и хроматографирования газовых проб через определенные интервалы времени.

По окончании нагрева емкость с образцом вынимают из термощафа и ставят на асбестовую подставку. Прокалывают иглой резиновую прокладку, 2-3 раза набирают в шприц паровоздушную смесь, выпуская ее каждый раз обратно в емкость, отбирают пробу (1-5 мл) и хроматографируют. Поршень шприца должен иметь уплотнение из силиконовой резины. Продолжительность операции отбора и ввода пробы в колонку 15-20 сек.

Определяемый растворитель регистрируется на диаграмме в форме пика. Содержание растворителя в пробе определяют по площади (высоте) пика с помощью калибровочного графика. Зная количество растворителя в пробе, объем пробы и объем воздушного пространства над образцом, вычисляют содержание растворителя в образце. Для получения воспроизводимых результатов необходимо точно соблюдать условия испытания.

За рабочую температуру колонки принимают среднюю температуру кипения разделяемой смеси растворителей (равна среднему арифметическому температур кипения самого низкокипящего и наиболее высококипящего компонентов смеси). При хроматографировании индивидуальных растворителей рабочую температуру колонки выбирают с учетом формы пика, удобной для расчета. Температура колонки обычно несколько ниже температуры кипения анализируемого вещества.

Выбор неподвижной фазы зависит от химического состава компонентов разделяемой смеси и температуры колонки. Разделение смеси, содержащей сильно отличающиеся по температуре кипения вещества, можно осуществить почти на любой неподвижной фазе. Оптимальное количество жидкой фазы 10-20% от веса твердого носителя. Жидкая фаза наносится путем пропитки твердого носителя раствором этой фазы в органическом растворителе (метилхлориде, диэтиловом эфире, ацетоне) с последующим удалением растворителя при нагреве в токе инертного газа.

Пропитка твердого носителя осуществляется следующим образом: полиэтиленгликоль или другую фазу в количестве 8 г растворяют в метилхлориде (250 мл) или в другом органическом растворителе, смешивают с твердым носителем в большой фарфоровой чашке и оставляют на 1-1,5 часа. Смесь нагревают на водяной бане при помешивании до образования гомогенной суспензии.

Нагревание продолжают до удаления растворителя, а помешивание прекращают при загустевании смеси, поскольку возможно дробление частиц носителя, что является нежелательным, поэтому далее удаление растворителя производят, вращая чашку. После полного удаления растворителя сухой порошок готов для засыпки в колонку.

Перед заполнением колонку необходимо тщательно промыть легколетучим растворителем, продуть инертным газом и высушить. После заполнения колонку устанавливают в хроматограф и

прогревают при температуре (не превышающей температуру разложения фазы) 100-120 °С в течение 24 часов в токе инертного газа.

В качестве газа-носителя можно применять азот или аргон. Расход газа-носителя 40-60 мл/мин.

С целью построения калибровочного графика для количественного определения растворителя в полимерах и твердых пищевых продуктах в герметически закрывающиеся емкости объемом 500 мл вводят с помощью микрошприца определенные количества анализируемого растворителя (от 1 до 10 мкл). Нагрев, отбор проб и хроматографирование производят при тех же условиях, что и анализ исследуемых материалов. Величина отбираемой газовой пробы должна быть постоянной при всех выбранных концентрациях растворителя (например, 1 мл). По данным хроматографирования строят график (рис.2) зависимости площади (высоты) пика от количества вещества в газовой пробе. Количество растворителя в анализируемой газовой пробе равно произведению концентрации растворителя в мл в нагреваемой емкости на объем отобранной шприцем паровоздушной смеси.

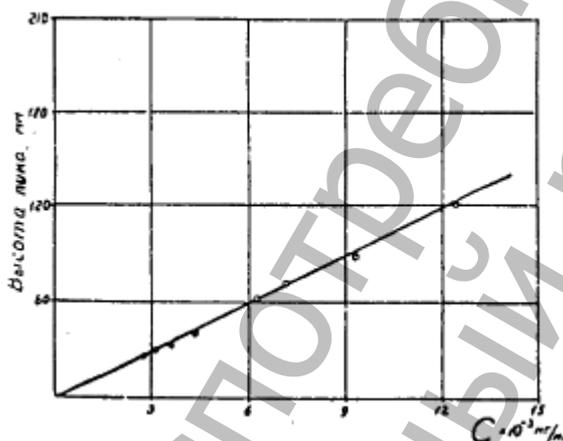


Рис.2. Калибровочный график для циклогексана

Площадь пика определяют как произведение высоты пика на ширину, измеренную на половине высоты. При этом, если калибровка и анализ проводились на разной чувствительности (разном положении переключателя масштабов хроматографа), необходимо производить пересчет для получения данных в одном масштабе.

При определении растворителей в модельных растворах и продуктах повышенной влажности необходимо учитывать влияние паров воды на чувствительность газохроматографического определения. С этой целью при построении калибровочной кривой в герметически закрываемые емкости предварительно вносят определенное количество воды (5-10 мл), равное по величине исследуемому образцу. Далее подготовка проб и проведение анализа производится так же, как для полимеров и продуктов, не содержащих воду.

Расчет

Количество растворителя, выделяющегося из исследуемого материала, выражают в миллиграммах на килограмм веса материала (мг/кг) или в мг/литр в случае модельных растворов и жидких продуктов.

Количество растворителя в газовой пробе определяют, разделив площадь (высоту) пика на угловой коэффициент калибровочного графика:

$$g = \frac{S}{K},$$

где g - количество растворителя в газовой пробе, мкг,

S - площадь (высота) пика растворителя, мВ,

K - угловой коэффициент (тангенс угла наклона калибровочной прямой).

Количество растворителя, выделяющегося из исследуемого материала в мг/кг, вычисляют по

формуле:

$$x = \frac{g \cdot V}{v \cdot a}$$

где x - количество растворителя, выделившегося из материала, мг/кг,
 g - количество растворителя в газовой пробе, мкг,

v - объем газовой пробы, мл,

V - объем воздушного пространства над образцом, мл,

a - вес образца материала, г.

Для жидких сред величина x выражает фактическое содержание растворителя в исследуемой жидкости.

Данный метод позволяет производить определение органических растворителей с точностью 10%.