



КонсультантПлюс
надежная правовая поддержка

"Методические рекомендации к определению дифенилолпропана, а также некоторых фенолов в его присутствии, при санитарно-химических исследованиях изделий из полимерных материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами"
(утв. Минздравом СССР 02.06.1976 N 1436-76)

Документ предоставлен **КонсультантПлюс**

www.consultant.ru

Дата сохранения: 24.09.2018

Источник публикации

"Сборник методических рекомендаций. Методы санитарно - химических исследований полимерных материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами", том 1, Киев, 1982

Примечание к документу

Документ включен в Перечень документов в области стандартизации, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения требований технического регламента Таможенного союза "О безопасности средств индивидуальной защиты" (ТР ТС 019/2011) и осуществления оценки соответствия объектов технического регулирования (Решение Комиссии Таможенного союза от 09.12.2011 N 878).

Название документа

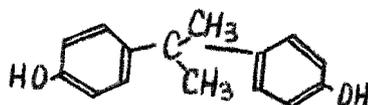
"Методические рекомендации к определению дифенилпропана, а также некоторых фенолов в его присутствии, при санитарно-химических исследованиях изделий из полимерных материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами"
(утв. Минздравом СССР 02.06.1976 N 1436-76)

Утверждено
Заместителем Главного
государственного
санитарного врача СССР
А.И.ЗАИЧЕНКО
2 июня 1976 г. N 1436-76

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА, А ТАКЖЕ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ
В ЕГО ПРИСУТСТВИИ, ПРИ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ
ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ
ДЛЯ КОНТАКТА С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЕПАРАТОВ

1. Дифенилолпропан (4,4-диоксидифенилдиметилметан, бисфенол "А", диан - $(C_6H_4OH)_2C(CH_3)_2$) имеет следующую структурную формулу:



Чистый дифенилолпропан представляет собой кристаллический порошок белого цвета, температура плавления 156 - 157 °С (технический продукт - 150 - 152 °С), растворим в метиловом, этиловом, изопропиловом и бутиловом спиртах, в уксусной кислоте, ацетоне, диэтиловом эфире, хуже растворим в бензоле и хлороформе. Растворимость в воде при 20 °С равна 0,04%.

Следует иметь в виду, что при хранении наблюдается изменение дифенилолпропана. Цвет препарата становится серовато-розовым, при хроматографическом определении его по методу, изложенному ниже, на хроматографической пластинке образуется два пятна. Изменившийся препарат должен быть перекристаллизован из семидесятипроцентной уксусной кислоты.

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА

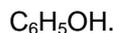
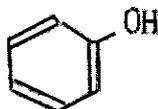
Дифенилолпропан растворяют 1:1 в 70%-й уксусной кислоте, нагретой до 65 °С, данную температуру поддерживают при нагревании в водяной бане. Далее раствор охлаждают в течение часа в водяной бане, имеющей температуру около 10 - 12°. Выпавший кристаллический осадок отделяют фильтрованием через стеклянный фильтр N 3, промывают небольшим количеством холодной дистиллированной воды, снова растворяют осадок в 70%-ной уксусной кислоте и проводят переосаждение как указано выше.

Полученный осадок отделяют фильтрованием через стеклянный фильтр N 3, промывают холодной дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивают в сушильном шкафу при температуре 70 °С в течение суток и определяют точку плавления.

2. Крезолы - $CH_3C_6H_4OH$ существуют в трех изомерных формах - орто-, мета- и пара-крезолы.

Изомеры	мол. вес	Т-пл.	Т-кип.	Растворимость		
				в воде	в органич. растворителе	
М-крезол	1,034	11,3	202,3	3,35	разн.	
О-крезол	108,14	1,047	30,0	191,5	2,45	разн.
П-крезол	1,034	36,0	202,5	1,34	разн.	

3. Фенол (оксибензол, карболовая кислота)



Чистый фенол имеет вид длинных бесцветных кристаллов или белой кристаллической массы. Температура плавления фенола 41,5 - 43 °С, температура кипения - 181,3°. Фенол смешивается с водой, спиртом, эфиром во всех отношениях, растворим в глицерине, бензоле, хлороформе, в эфирных и жирных маслах и в уксусной кислоте.

Следует иметь в виду, что при хранении под действием света и воздуха фенол окисляется и окрашивается в красный цвет, что объясняется примесью фенохинона ($O=C_6H_4-C_6H_5OH$), имеющего красную окраску.

Фенол для приготовления стандартного раствора перегоняют как указано ниже.

Перегонка фенола. 5 - 7 г фенола помещают в колбу Вюрца емкостью 50 мл, снабженную термометром и прямым воздушным холодильником, конец которого опущен в приемник. Колбу, обернутую асбестовым полотном, осторожно нагревают на асбестовой сетке и собирают в приемник фракцию фенола, кипящую при 181°, предварительно отбросив первые 8 - 10 капель отгона. Свежеотогнанный фенол следует сохранять в плотно закупоренной посуде, в защищенном от света месте.

Принцип метода

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

Чувствительность определения дифенилолпропана и крезолы при обнаружении в виде изокрасителей - 0,01 мг/л, чувствительность определения фенола, п-третбутилфенола и дифенилолпропана при обнаружении парами йода: 0,001; 0,003 и 0,003 мг/л - соответственно.

Реактивы и растворы

1. Ацетон (CH_3CO), ГОСТ 2503-63

КонсультантПлюс: примечание.

Взамен ГОСТ 5955-68 Постановлением Госстандарта СССР от 12.02.1975 N 408 с 1 марта 1975 года введен в действие ГОСТ 5955-75.

2. Бензол C_6H_6 , ч.д.а., ГОСТ 5955-68

3. Этилацетат /этиловый эфир уксусной кислоты/ $C_4H_8O_2$, х.ч., ГОСТ 5-1070-71

КонсультантПлюс: примечание.

Взамен ГОСТ 4159-64 Постановлением Госстандарта СССР от 22.06.1979 N 2215 с 1 июля 1980 года введен в действие ГОСТ 4159-79.

4. Йод металлический, ч.д.а., ГОСТ 4159-64

КонсультантПлюс: примечание.

Взамен ГОСТ 4166-66 Постановлением Госстандарта СССР от 26.10.1976 N 2395 с 1 января 1978 года введен в действие ГОСТ 4166-76.

5. Натрий серноокислый безводный, ч.д.а., ГОСТ 4166-66
6. Натрий азотистоокислый NaNO_2 , х.ч., ГОСТ 4236-67
7. Гипс медицинский
8. Соляная кислота HCl , х.ч., ГОСТ 4204
9. Хлороформ CHCl_3 , ч.д.а., ГОСТ 3160-51
10. Свинец уксуснокислый $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, х.ч., ГОСТ 4236-67
11. п-Нитроанилин $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, ч.д.а., ТУ 6-09-258-70
12. Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, ч.д.а., ГОСТ 6417-58
13. Крезол $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, ч., МРТУ 6-09-2796-66
14. Дифенилолпропан $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, ч. МРТУ 6-09-7-62

КонсультантПлюс: примечание.

Взамен ГОСТ 3956-54 Постановлением Госстандарта СССР от 26.01.1976 N 212 с 1 января 1977 года введен в действие ГОСТ 3956-76.

15. Силикагель марки КСК, ГОСТ 3956-54 (очищенный от примесей методом М.А. Клисенко и М.В. Письменной): М.А. Клисенко, М.В. Письменная "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 0,5 мл 25% соляной кислоты и доводят до 100 мл дистиллированной водой.

б) 5% водный раствор нитрита натрия.

Перед проявлением оба раствора смешивают в соотношении 10:1.

17. Стандартный раствор дифенилолпропана в 0,1 Н растворе едкого натра.

Основной стандартный раствор дифенилолпропана с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,01 г дифенилолпропана (если нужно, перекристаллизованного) в мерной колбе емкостью 100 мл и 0,1 н растворе едкого натра.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 10 мкг дифенилолпропана в мл готовят разбавлением основного раствора 10 раз 0,1 н раствором едкого натрия.

18. Стандартный раствор дифенилолпропана 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 натрия, взвешивают на аналитических весах, затем вносят кристаллы свежеперегонного фенола, взвешивают вторично и доводят объем до метки 0,1 н раствором едкого натрия. 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 натрия.

Стандартный раствор основной и рабочий п-требутилфенола и крезола готовят так же, как стандартные растворы фенола.

20. Стандартный раствор фенола в хлороформе, концентрация 100 мкг/мл.

Приборы, посуда

1. Прибор для отгонки растворителя
2. Весы аналитические
3. Камера для хроматографирования
4. Пульверизатор стеклянный
5. Баня водяная
6. Сито капроновое 100 меш.

КонсультантПлюс: примечание.

Взамен ГОСТ 1770-64 Постановлением Госстандарта СССР от 18.11.1974 N 2547 с 1 января 1976 года введен в действие ГОСТ 1770-74.

7. Микропипетки на 0,1 мл с делениями на 0,001 мл, ГОСТ 1770-64
8. Воронки делительные емкостью 250 мл
9. Колбы мерные емкостью 50, 100 мл
10. Колбы круглодонные на 200 мл
11. Воронки химические
12. Хроматографические пластинки "СИЛУФОЛ" и "СИЛУФОЛ" UV-254

Пластинки "СИЛУФОЛ" представляют собой упрочненную алюминиевую фольгу со слоем силикагеля, содержащего инертный неорганический люминесцентный индикатор. В качестве связующего вещества использован крахмал.

13. Приготовление пластинок с тонким слоем силикагеля: на химически чистые стеклянные пластинки размером 9 x 12 см наносят тщательно перемешанную сорбционную массу, состоящую из 34,5 г силикагеля, 1,75 г гипса и 90 мл дистиллированной воды.

14. Установка для нанесения раствора на пластинку (рис. 1) состоит из стеклянной трубки, нижний конец которой оттянут в капилляр, металлического микровинта, укрепленного на деревянной подставке, имеющей углубление. Стеклянную трубку с микрокапилляром длиной 12 см удобно изготовлять из пипетки на 2 мл, имеющиеся на ней деления позволяют следить за подъемом раствора при засасывании его через капилляр. Нижний конец пипетки оттягивают в микрокапилляр таким образом, чтобы капающая из капилляра капля исследуемого раствора на хроматографической пластинке давала пятно диаметром около 5 мм.

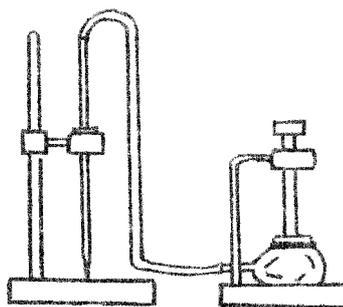


Рис. 1

Металлический микровинт 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 пластинка диаметром 35 мм. Микровинт 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 выемка (место для груши) диаметром около 40 мм.

Верхняя часть стеклянной трубки с капилляром при помощи резиновой трубки присоединяется к резиновой груше, помещенной между пластинкой микровинта и деревянной подставкой. Сдавливая ввинчиванием винта грушу, вытесняют на нее небольшое количество воздуха через микрокапилляр, после чего микрокапилляр погружают в исследуемый раствор. При обратном движении винта расширяют грушу и засасывают исследуемый раствор в капилляр.

КонсультантПлюс: примечание.

Постановлением Госстандарта СССР от 28.10.1980 N 5174 с 1 января 1982 года введен в действие ГОСТ 9147-80.

15. Чашки фарфоровые диаметром 5,5 см, ГОСТ 9147-59.
16. Лампа накаливания 300 - 500 вт.
17. Эксикатор.
18. Груша резиновая N 3.
19. Резиновая трубка диаметром около 0,4 мм.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА И ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ П-КРЕЗОЛА И ФЕНОЛА

Ход определения

100 мл модельного раствора, используемого при исследовании изделий из синтетических материалов (проба N 1), помещают в делительную воронку и экстрагируют трижды по 20 мл хлороформом или серным эфиром. Экстракты объединяют, фильтруют через бумажный фильтр, сушат над слоем безводного сернокислого натрия и упаривают в приборе для отгонки растворителя до объема 0,2 - 0,3 мл. Затем упаренный экстракт количественно наносят 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 не должен превышать 0,5 см. Хроматографирование производят в герметической камере, заполненной системой растворителей: бензол-этилацетат 9:1. Фронт системы растворителей поднимают по слою сорбента на высоту 10 см. После этого пластинку высушивают на воздухе до отсутствия запаха растворителей и опрыскивают проявляющим реактивом (16).

При обработке проявляющим реактивом анализируемые вещества проявляются в виде желтых пятен с величиной R_f для крезола 0,50 +/- 0,05, дифенилолпропана - 0,33 +/- 0,05, фенола.

Для количественной оценки пластинку дополнительно опрыскивают 15% раствора щелочи. Пятна приобретают окраску от светло-розового до лилово-красного цвета.

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

Расчет количественного содержания производят по формуле

$$X = \frac{A}{B}, \text{ где}$$

X - определяемое количество 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 дифенилолпропана от диаметра и интенсивности окрашивания пятна наблюдается в интервале содержания вещества до 10 мкг.

ЭКСТРАКЦИЯ И ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ, ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ НИЖЕ

Вода

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 средой - 3% раствор молочной кислоты, ее надо разбавить в 2 - 3 раза, так как экстракт 3% раствора молочной кислоты дает "хвост" на пластинке.

При работе с модельной средой - 96% раствор этилового спирта надо упаривать до объема 0,1 - 0,2 мл и нанести на хроматографическую пластинку.

При работе с яблочным вином удалить красящее вещество. Для этого хлороформенный экстракт промывают 10 - 15 мл 10% раствора уксуснокислого свинца и дальнейшее определение ведут по вышеописанной методике.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА, ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА И П-ТРЕТБУТИЛФЕНОЛА

1. Определение фенола

В три делительные воронки вносят: в воронку N 1 - 100 мл исследуемой вытяжки, в две другие воронки по 100 мл контрольного модельного раствора.

Кислые вытяжки и контрольные модельные растворы перед определением фенола необходимо

нейтрализовать до pH 6,5 - 7 10% раствором едкого натрия. Затем в воронку N 2 добавляют 0,2 мкг фенола, а в воронку N 3 по 0,5 микрограмма фенола, дифенилолпропана и п-третбутилфенола в виде их стандартных растворов. Далее в воронки N 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.

Описанным 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 стеклянную трубку с капилляром при помощи специальной установки (рис. 1). 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 (настольная 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 должен быть нанесен раствор.

Далее с помощью винта регулируют давление в трубке с капилляром таким образом, чтобы последующая капля падала из капилляра на пластинку после того, как предыдущая капля уже высохла.

Пластинку с нанесенными растворами подвергают хроматографированию в системе растворителей: хлороформ-ацетон (36:1). После того, как растворитель достигает линии фронта, пластинку вынимают и оставляют в вытяжном шкафу до полного испарения растворителя.

Для проявления пятен пластинку помещают в эксикатор, на дно которого предварительно, за 2 - 3 часа были помещены кристаллы йода, закрывают эксикатор крышкой и освещают пластинку светом от лампы накаливания 300 - 500 вт с зеркальным 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 желто-бурого пятна от исследуемого раствора, отвечающего местоположению фенола, определяют фенол количественно.

Количественное определение фенола проводят путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятна от исследуемого раствора с интенсивностью окраски и размера пятна от стандартных растворов фенола, полученных одновременно на одной и той же пластинке с исследуемым раствором, используя для этого щелочные стандартные растворы.

2. Определение фенола в присутствии дифенилолпропана и п-третбутилфенола

Дифенилолпропан и п-третбутилфенол при хроматографическом определении образуют на пластинке пятна желто-бурого цвета, аналогичные пятнам фенола. Однако местоположение их различно: Rf

дифенилолпропана около 0,12; фенола - 0,46; п-третбутилфенола - 0,55.

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

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

Пара-третбутилфенол образует на хроматограмме пятно, располагающееся 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 пластинки и проводят повторное хроматографирование в той же системе растворителей. Линия фронта при этом должна находиться на расстоянии 13 см от линии старта. Далее пластинку вынимают из камеры, дают растворителям испариться и проявляют 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, местоположение которого соответствует пятну от стандартного раствора п-третбутилфенола, считают, что в исследуемом растворе обнаружен п-третбутилфенол.

3. Определение дифенилолпропана в присутствии фенола и п-третбутилфенола

Фенол и п-третбутилфенол дают на хроматографической пластинке вышеуказанным методам бурые пятна, местоположение которых сильно отличается от местоположения пятен дифенилолпропана. Следовательно, фенол и п-третбутилфенол не мешают его определению.

Ход определения

Исходя из допустимого количества миграции дифенилолпропана из исследуемых изделий в контактирующие с ними модельные растворы (0,01 мг/л), а также из чувствительности метода 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 дифенилолпропана, которое определяют по пятну от 0,3 мкг стандартного раствора дифенилолпропана, нанесенного на ту же пластинку одновременно с исследуемым раствором.

Расчет содержания препаратов производят, как указано выше.

Метод определения крезола и дифенилолпропана был апробирован при анализе образцов консервной тары, покрытой лаками N 651017 и 918392 (производства ГДР).

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