

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ РЕЗИН И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ КОНТАКТА С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ**

Методические указания подготовлены:

Отделом гигиены питания Главного санэпидуправления Министерства здравоохранения СССР (Селиванова Л.В., Барабанова Т.Л.);

Всесоюзным научно-исследовательским институтом гигиены и токсикологии пестицидов (Станкевич В.В., Иванова Т.П., Казаринова Н.Ф., Прокофьева Л.Г.);

Научно-исследовательским институтом резиновых и латексных изделий (Трофимович Д.П., Шумская Н.И., Чикишев Ю.Г., Жиленко В.Н., Кузнецова Е.А., Мельникова В.В., Ольпинская Э.З., Филиппович Б.В.);

Свердловским филиалом научно-исследовательского института резиновой промышленности (Орлов З.Д., Подлесняк А.И., Потравнова А.Н.).

УТВЕРЖДЕНЫ Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР А.И.Заиченко N 4077-86 10.03.1986 г.,

Заместителем Министра нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР Н.Т.Четвериковым 05.06.1986 г.

Методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций, осуществляющих контроль за выпуском и реализацией резиновых изделий, научно-исследовательских институтов и производственных лабораторий предприятий, вырабатывающих данную продукцию.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Резины, благодаря высоким эластическим свойствам в широком диапазоне температур, высокой водо- и газопроницаемости, стойкости к действию ряда контактирующих сред получили широкое применение в отраслях народного хозяйства, производящих, транспортирующих и реализующих продукты питания. В то же время химическая природа эластомеров и ингредиентов, входящих в состав резины, обуславливают возможность перехода из резин в контактирующие среды веществ, способных, в ряде случаев, оказывать отрицательное влияние на здоровье людей. В связи с этим новые рецепты резин и изделия из них, предназначенные для контакта с пищевыми продуктами, допускаются к промышленному производству только с разрешения Министерства здравоохранения СССР после предварительной санитарно-гигиенической оценки. В "Методических указаниях..." даны гигиенические требования к резиновым изделиям, предназначенным для контакта с продуктами питания; порядок направления образцов на исследования; схема проведения гигиенических исследований резин; модельные среды, имитирующие основные классы пищевых продуктов; приведены условия приготовления вытяжек из резин; допустимые количества миграции (ДКМ) токсичных и опасных исходных ингредиентов, а также продуктов их превращения, способных переходить из резин в контактирующие среды; химические методы их определения; порядка оформления результатов гигиенических испытаний.

К инструкции прилагаются:

1. Список ингредиентов, разрешенных Главным санитарно-эпидемиологическим управлением МЗ СССР для изготовления резин, контактирующих с пищевыми продуктами (приложение 1).
2. Перечень веществ, которые необходимо определять в модельных средах в зависимости от рецептуры резин и допустимые количества миграции их (ДКМ).
3. Порядок проведения органолептических исследований (приложение 3).
4. Образец дегустационной карты (приложение 4).
5. Обоснование условий приготовления и проведения санитарно-химических анализов вытяжек из латексных уплотнительных паст (приложение 5).

6. Форма бланка проведенного химического анализа (приложение 6).

7. Перечень резин, разрешенных ГСЭУ МЗ СССР для контакта с пищевыми продуктами.

С опубликованием данной инструкции теряет силу, изданная ранее "Инструкция по санитарно-химическому исследованию резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами". М., 1976 N 1400 а-75 и дополнения к инструкции Министерства Здравоохранения СССР N 2483 от 8.01.81, N 123-5а/175-7 от 05.04.83.

## 1. ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. В состав резин, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, могут вводиться химические вещества только разрешенные для этих целей Министерством здравоохранения СССР (приложение 1).

1.2. Использование для изготовления резин "пищевого" назначения новых химических веществ, не вошедших в "Список ..." (приложение 1) допускается только с разрешения Министерства здравоохранения СССР после проведения соответствующей токсиколого-гигиенической оценки.

1.3. Рецептура и шифр выпускаемых марок резин, области их применения и дополнительная обработка изделий, должны быть согласованы с Министерством здравоохранения СССР. При условии сохранения физико-механических свойств и гигиенических показателей для резин разрешается:

- корректировка содержания наполнителей и мягчителей в пределах  $\pm 10$  мас.% (за исключением фригита и фактиса темного);

- снижение дозировки вулканизирующего агента до 10 мас.% от количества регламентируемого рецептурой;

- замена белой сажи БС-100 на БС-150;

- введение в рецептуру резин красителей или замена одних на другие, допущенные Министерством здравоохранения СССР для контакта с пищевыми продуктами, не более 1 мас.%.

1.4. Образцы резиновых изделий должны быть с однородной гладкой, сухой, нелипкой внутренней и наружной поверхностями.

Внешний вид образца не должен изменяться при воздействии на него соответствующих модельных растворов, имитирующих пищевые продукты, а также при контакте с пищевыми продуктами в процессе опытной эксплуатации.

1.5. Образцы изделий не должны вызывать изменений органолептических свойств соприкасающихся с ними пищевых продуктов или модельных сред. При оценке запаха и привкуса выше двух баллов изделия бракуются без проведения дальнейших исследований.

1.6. Резины, предназначенные для контакта с пищевыми продуктами, не должны выделять химических веществ в количествах, превышающих допустимые уровни миграции (ДКМ) (приложение 2).

1.7. Резины, разрешенные Министерством здравоохранения СССР для контакта с продуктами питания влажностью выше 15%, допускаются для изготовления резинотехнических изделий влажностью ниже 15%.

1.8. Резины и изделия из них, отвечающие требованиям п.п. 1.1-1.7, считаются пригодными для контакта с пищевыми продуктами и могут использоваться по назначению. В случае несоответствия резин указанным требованиям выпуск изделия запрещается.

1.9. К импортным изделиям предъявляются те же санитарно-гигиенические требования как и к аналогичным изделиям отечественного производства.

## 2. ТЕКУЩИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ САНИТАРНЫЙ НАДЗОР\*

\* Центральными лабораториями заводов осуществляется контроль за соответствием выпускаемой продукции гигиеническим требованиям по данной инструкции не реже 1 раза в квартал. Результаты фиксируют в виде протокола (приложение N 5).

2.1. Текущий государственный санитарный надзор осуществляется с целью контроля за соблюдением предприятиями утвержденных рецептур резиновых изделий и технологических режимов их производства.

2.2. При осуществлении текущего санитарного надзора контролируется наличие нормативно-технической документации на резину и изделия - ГОСТ, ОСТ, ТУ, технологический регламент, рецептурная карта с разрешенной рецептурой на изделия.

2.3. Каждая партия, выпускаемая заводом резиновых изделий для пищевой промышленности, должна иметь сопроводительный документ (завод-изготовитель, дату выпуска, шифр резины, номер партии и соответствующий нормативно-технический документ, ГОСТ, ТУ и др.).

2.4. Территориальные санэпидстанции не реже одного раза в полугодие проводят отбор образцов резиновых изделий непосредственно на предприятиях и исследуют на соответствие гигиеническим требованиям. Для исследования берутся образцы, изготовленные по промышленной технологии:

- малогабаритные изделия с площадью поверхности до 100 см<sup>2</sup> - 20 штук;
- крупногабаритные изделия площадью более 100 см<sup>2</sup> - 10 штук;
- шланги, напорные рукава, резинотканевые материалы - в отрезках по 0,5 м в количестве 10 штук.

При необходимости количество отбираемых образцов может быть согласовано дополнительно.\* Образцы, взятые на исследование, предприятию не возвращаются. Результаты исследования доводятся до руководства предприятия не позднее 3 дней с момента окончания исследования.

\* При контроле РТД пищевого машиностроения используют изделия или пластину (для крупногабаритных деталей) размером не менее 100x100 мм<sup>2</sup> толщиной 1,5-2,5 мм в количестве 3-5 штук.

2.5. К образцу должны быть приложены следующие сведения, выданные службой главного инженера предприятия:

- наименование и назначение изделия, сфера его применения, условия эксплуатации - время контакта с пищевыми продуктами, виды продуктов питания, температура эксплуатации, соотношение поверхности изделия и контактирующей среды ( $S:V$ );

- подробная рецептура в массовых соотношениях ингредиентов с указанием для них ГОСТ, ОСТ, ТУ и др.;
- способ изготовления, технологические режимы вулканизации и последующей производственной обработки;
- дата изготовления.

### 3. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. Образцы перед исследованием промывают проточной водой с помощью кусочка марли, затем прополаскивают дистиллированной водой, нагретой до температуры 50-60 °С, и просушивают на воздухе.

В конкретных случаях может проводиться дополнительная обработка с учетом режимов, указанных в нормативно-технической документации.

3.2. Органолептическое исследование\* проводят в соответствии с приложениями N 3 и N 4.

\* Органолептические исследования производственными лабораториями не проводятся.

3.3. Химические исследования проводятся в соответствии с разделом 4 и приложением N 2.

3.4. При проведении химических исследований модельные растворы подбирают с учетом основных свойств

пищевых продуктов. Вытяжки готовят в соответствии с условиями моделирования, приведенными в таблице 3.1. Исследуемый образец помещают в стеклянный сосуд с притертой пробкой или плотно закрывающейся стеклянной пластинкой, заполненный модельной средой соответствующей температуры. Поверхность изделий со всех сторон должна соприкасаться с жидкостью.

Таблица 3.1

Моделирование условий эксплуатации резин при проведении гигиенических исследований

N пп	Основные виды изделий	Наименование пищевых продуктов	Модельные среды*	Условия приготовления вытяжек			
				Отношение общей поверхности резины (см <sup>2</sup> ) к объему модельной среды (мл)	Температура модельной среды при заливании, °С	Темпе- ратура настаи- вания, °С	Экспози- ция настаи- вания час
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	Конуса доильных аппаратов	Молоко и молочные продукты (сливки, сгущенное молоко)	Дистиллированная вода	1:10	40	40	1 час
2.	Шланги, шланговые трубки доильных аппаратов, установок	"	0,3% раствор молочной кислоты	1:10	40	20	1 час
3.	Детали разливочных аппаратов	"	"	1:10	40	20	1 час
4.	Прокладки пастеризаторов (трубчатые, пластинчатые), прокладки сепараторов	"	"	1:10	100	20	1 час
5.	Прокладки, уплотнители бидонов	"	"	1:10	40	20	24 часа
6.	Детали, прокладки, уплотнения оборудования	Молочнокислые продукты	3% раствор молочной кислоты	1:10	20	20	24 часа
7.	Детали, уплотнительные кольца, прокладки оборудования, прокладки в бочках, патрубки шланговые, латексные уплотнительные пасты***	Консервированные продукты: мясные, рыбные, овощные, консервированные грибы, томато-продукты, плодовые полуфабрикаты	0,5% раствор уксусной кислоты, содержащий 2% хлористого натрия	1:10	100	20	24 часа
8.	Детали разливочных аппаратов	Фруктово-ягодные соки, консервы	0,5% раствор лимонной кислоты	1:10	20	20	1 час
	шланги	"	"	1:10	100	20	1 час
	крышки для домашнего консервирования	"	"	1:10	100	20	5 суток
9.	Детали и прокладки к кофеваркам, электросамоварам, соковаркам, термосам	Пищевые продукты в процессе термической обработки: чай, кофе и т.д.	Дистиллированная вода	1:10	100	20	24 часа**

10.	Детали и прокладки к скороваркам, пищеварным котлам	Готовые блюда: супы, бульоны и т.п.	0,1% раствор уксусной кислоты, содержащий 1% хлористого натрия	1:10	100	20	24 часа**
11.	Детали, кольца, прокладки пастеризаторов, сепараторов, уплотнения дозирующих насосов	Жиры, жирные продукты	Дистиллированная вода	1:10	100	20	24 часа
12.	Детали разливочных аппаратов:  шланги	Вода, безалкогольные напитки	Растительное масло**** Дистиллированная вода	1:10	100	20	24 часа
		Вода, безалкогольные напитки	Дистиллированная вода	1:10	20	20	1 час
13.	Детали разливочных аппаратов:  прокладки	"	"	1:10	20	20	24 часа
		Пиво	6% раствор этилового спирта	1:10	20	20	1 час
14.	Детали разливочных аппаратов:  шланги	Пиво	"	1:10	20	20	1 час
		Вино	20% р-р этилового спирта	1:10	20	20	1 час
15.	Детали разливочных аппаратов:  прокладки	Вино	"	1:10	20	20	24 часа
		Вино	"	1:10	20	20	1 час
16.	Детали разливочных аппаратов:  шланги	Водка, коньяк, др. алкогольные напитки	40% р-р этилового спирта	1:10	20	20	1 час
		То же	То же	1:10	20	20	24 часа
16.	Детали оборудования пищевого машиностроения при соотношении общей поверхности резинового изделия (см <sup>2</sup> ) к объему среды (мл) в течение часа	"	"	1:10	20	20	1 час
		Меласса	3% р-р молочной кислоты				
	1:100	Крахмальное молоко Дрожжевая суспензия Глютен кукурузный, пшеничный Другие среды и соответствующие им модельные р-ры согласно п.п. 1-15 настоящей таблицы	Дистиллированная вода То же "	1:10	В соответствии с условиями эксплуатации	20	1 час

1:1000 и более		1:100	20	1 час
----------------	--	-------	----	-------

Примечания: \* Во всех случаях проведения санитарно-химических исследований вытяжек обязательной модельной средой является дистиллированная вода.

\*\* Прокладки к кастрюлям-скороваркам и пищевым котлам заливают кипящей модельной средой, кипятят в течение одного часа, а затем настаивают при комнатной температуре в течение 3-х часов, после чего проводят исследования.

\*\*\* Латексную уплотнительную пасту для консервных банок испытывать согласно приложению 5.

\*\*\*\* Перед приготовлением вытяжек растительное масло фильтруют через складчатый фильтр в воронке с подогревом или в сушильном шкафу при температуре 35-40 °С.

При исследовании напорных рукавов, армированных шлангов, контейнеров (прорезиненных с одной стороны), модельный раствор заливают вовнутрь.

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

3.6. Параллельно с вытяжкой из образцов резины подготавливают в аналогичных условиях контрольную пробу (модельная среда без резины).

3.7. После извлечения образца резины из модельной среды отмечают визуально прозрачность вытяжек, наличие в них осадка, опалесценции и окраски. При появлении изменений модельной среды образец считается неудовлетворительным и дальнейшие исследования не проводятся. Допускается слабая опалесценция для резин на основе натурального каучука.

3.8. Для выяснения возможности выделения летучих веществ из резин, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами влажностью до 15%, в эксикатор (диаметром 29 см) помещают образец резины площадью 250 см<sup>2</sup>, на который кладут 100 г сухарей из белой несдобной булки, и закрывают крышкой эксикатора. После экспозиции 1 час определяют наличие постороннего запаха пищевого продукта.

3.9. При исследовании резин, контактирующих с продуктами питания опосредованно через воздушную среду (детали для внутренней камеры домашних холодильников и т.п.), образцы помещают в герметически закрытую стеклянную емкость (эксикатор) с известным объемом. Соотношение площади поверхности образца (см<sup>2</sup>) к объему воздуха (см<sup>3</sup>) берется 1:30.

Для холодильных промышленных установок соотношение  $S:V$  согласовывается с МЗ СССР.

Длительность экспозиции - 5 суток при комнатной температуре.

Модельные среды не менее 0,5 л и пищевые продукты 0,5 л или 0,5 кг в открытых стаканах ставят внутрь эксикатора вблизи образцов резин. Извлеченные из эксикатора среды и продукты подвергаются сразу органолептическим и химическим исследованиям. Определение химических веществ проводится в соответствии с рецептурой резин по методам, изложенным в разделе 4.

#### **4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ИЗ РЕЗИН**

Исследование уровня миграции индивидуальных химических веществ проводят методом ТСХ, фотометрическим и др.

Для анализа используются реактивы квалификации "ОЧ", "ч.д.а.", "х.ч."

4.1. Общие приемы работы методом тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Данный метод используется для определения ускорителей, стабилизаторов, пластификаторов и др. в вытяжках из резин.

#### 4.1.1. Краткое описание метода [1-6].

Тонкослойная хроматография занимает особое место среди методов разделения благодаря простоте и доступности оборудования. ТСХ - вид жидкостной хроматографии, в которой роль подвижной фазы (ПФ) выполняет жидкая фаза, а разделение смеси веществ происходит на тонком слое сорбента по мере ее продвижения. Анализируемые вещества наносят в одну точку на линию старта на расстоянии 1,5-2 см от края хроматографической пластинки в виде пятен диаметром не более 0,5 см или полоской длиной 8-10 мм, шириной 2-4 мм. Справа и слева от пробы наносят растворы "свидетелей" - стандартные растворы искомого вещества в количествах, соответствующих диапазону определяемых концентраций. Разделение проводят в хроматографической камере, на дно которой налит слой ПФ толщиной около 0,5 см.

После подъема ПФ примерно на 10 см пластинку вынимают, отмечают границу подъема ПФ (линия фронта растворителя) и сушат на воздухе.

Определяемые вещества на пластинке обнаруживают одним из двух способов:

1) пластинку просматривают в УФ свете при длинах волн 254 или 366 нм, отмечая цвет и контуры светящихся пятен;

2) пластинку опрыскивают (проявляют) соответствующими для каждого класса соединений проявляющими реагентами. Определяемые вещества проявляются в виде окрашенных пятен. Положение пятен на хроматограмме характеризуется величиной  $R_f$ .

$R_f$  - является качественной характеристикой положения вещества специфичной для него в выбранных хроматографических условиях.

$R_f$  - это отношение расстояния между стартом и центром зоны (пятна) к расстоянию от старта до фронта растворителя. На рис.1 представлена хроматограмма и расчет величины  $R_f$

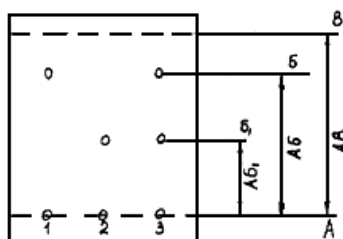


Рис.1 Схема разделения смеси вещества

A - линия старта

Б и Б<sub>1</sub> - центры локализации зон (пятен) веществ

B - линия фронта

1, 2 - точки нанесения индивидуальных веществ ("свидетели")

3 - точка нанесения смеси веществ 1, 2

$$R_f = \frac{AБ}{AB} \quad R_{f1} = \frac{AБ_1}{AB}$$

Идентификацию веществ проводят путем сравнения окраски пятен и величины  $R_f$  пробы с окраской пятен и величиной "свидетелей". Наличие на пластинке при хроматографировании пробы пятна, совпадающего по величине  $R_f$  и окраски с пятном "свидетеля" указывает на присутствие искомого соединения.

#### 4.2. Количественное определение анализируемых веществ.

Содержание вещества в пробе на хроматограмме определяют двумя путями:

1) путем визуального сравнения размера и интенсивности окраски определяемого вещества в пробе с интенсивностью окраски и размером пятен "свидетелей" и выражают по формуле:

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

где:  $A$  - искомое количество вещества в вытяжке, мг/л;

$\alpha$  - количество вещества в исследуемом объеме в мг, вычисленное как среднее по результатам не менее двух определений;

$V$  - объем вытяжки, взятой для экстракции, мл.

2) по графику зависимости между логарифмом количества вещества в пробе и корнем квадратным из площади пятна  $\lg A = \sqrt{S}$ . Для построения градуировочного графика готовят серию растворов с точно известной концентрацией (5-6 концентраций). 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.

Количественное определение можно также осуществлять по измерению интенсивности отраженного света с помощью денситометрии по калибровочному графику или калибровочному коэффициенту. Для этой цели используют приборы - денситометры типа ERZ-65m (производство ГДР), БИАН-170 (отечественного производства) и др.

Запись спектрограмм ведут согласно инструкции, прилагаемой к прибору.

### 5. ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫТЯЖЕК ИЗ РЕЗИН

Вытяжки из резин готовят по п.3.4 в соответствии с табл.3.1.

Приборы и посуда

1. Весы аналитические типа ВЛА-200 по ГОСТ 24104-80 Е\* и др.

\* На территории Российской Федерации действует ГОСТ 24104-2001. - Примечание "КОДЕКС".

2. Шкаф сушильный, лабораторный по ГОСТ 7365-55 и др.

3. Эксикатор без крана по ГОСТ 25336-82Е.

4. Прибор для отгонки при нормальных условиях и в вакууме, все на шлифах (круглодонные колбы на 100-200 мл по ГОСТ 25336-82Е; насадка Вюрца по ГОСТ 25336-82Е; холодильник Либиха по ГОСТ 25336-82Е: аллонж по ГОСТ 25336-82Е; капилляр).

5. Баня водяная по ГОСТ 9147-80.

6. Цилиндры измерительные по ГОСТ 1770-74Е, вместимостью 10-250 см<sup>3</sup>.

7. Ступки фарфоровые по ГОСТ 9147-80.

8. Термометры лабораторные по ГОСТ 2823-73 от 0 ° до 16 °С с ценой деления 1 °С.

9. Насос водоструйный по ГОСТ 25336-82Е.



10. Делительные воронки по ГОСТ 25336-82Е вместимостью 200-500 см<sup>3</sup>.

11. Лампа с максимумом ультрафиолетового излучения 253,7 нм со светофильтрами типа БС-3 (пропускание до 270 нм), БС-4 (пропускание до 280 нм) и УФС-3 (пропускание до 366 нм) по нормативно-технической документации.

12. Камера для хроматографирования - прямоугольный или цилиндрический сосуд с притертой крышкой, размеры камеры должны обеспечивать размещение в ней необходимых для проведения испытаний хроматографических пластин.

13. Опрыскиватель с тонким распылителем (пульверизатор).

14. Микрошприц или микропипетка с оттянутым капиллярным концом, вместимостью 0,01 см<sup>3</sup>, капилляры стеклянные для нанесения проб.

15. Пипетки градуированные по ГОСТ 20292-74\*, вместимостью от 0,1 до 100 см<sup>3</sup>.

\* Действуют ГОСТ 29169-91, ГОСТ 29227-91-ГОСТ 29229-91, ГОСТ 29251-91-ГОСТ 29253-91. - Примечание "КОДЕКС".

16. Стаканы стеклянные по ГОСТ 10394-72, вместимостью 100-500 см<sup>3</sup>.

17. Колбы измерительные по ГОСТ 1770-74, вместимостью 25-1000 см<sup>3</sup>.

18. Сита по ГОСТ 3584-73 (не менее 100-120 меш.).

19. Пробирки стеклянные по ГОСТ 25336-82Е.

20. Камера для опрыскивания пластинок - стеклянный колпак диаметром 200-500 мм.

21. Колбы конические Бунзена по ГОСТ 25336-82Е, толстостенные с боковым отводом (для фильтрования).

22. Стеклянные сосуды с притертой пробкой или плотно закрывающейся стеклянной пластинкой. (Емкости для приготовления вытяжек из резин).

23. Колбы конические Эрленмейера по ГОСТ 10394-72, вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

24. Фотоэлектроколориметр (ФЭК 56М или другого типа).

25. Спектрофотометр (СФ-4, 16, 26 "Спекорд" и др.).

26. Пластинки с тонким слоем сорбента.

В практике работы методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) используют пластинки с тонким слоем сорбента, выпускаемые промышленностью и приготовленные в лабораторных условиях.

26.1. Пластинки типа Силуфол ("Silufol"), выпускаемые ЧССР и другие.

26.2. Приготовление пластинок в лабораторных условиях:

26.2.1. С тонким слоем силикагеля. В ступке смешивают 6,9 г предварительно растертого и просеянного через сито 100 меш. силикагеля КСК (ГОСТ 3956-76), 0,7 г медицинского гипса с 18 мл дистиллированной воды, которую добавляют небольшими порциями при перемешивании. Смесь тщательно растирают до получения сметанообразной массы и приготовленную сорбционную массу равномерно наносят на чистую сухую поверхность стеклянных пластин\* (примерно 3-5 штук) размером 90x120 мм или 120x180 мм. Сушат пластинки на воздухе при комнатной температуре на горизонтальной поверхности в течение суток, хранят в эксикаторе над слоем силикагеля;

\* Стеклянные пластины тщательно моют водой, содой, хромовой смесью, дистиллированной водой и сушат в вертикальном положении.

26.2.2. с тонким слоем оксида алюминия (закрепленный слой). Приготовление пластинок с тонким слоем оксида алюминия: 25 г оксида алюминия (для хроматографии II степени активности) и 1,25 г гипса предварительно просеянного через сито 100 меш., смешивают в ступке и растирают с 500 мл дистиллированной воды до получения однородной массы. Массу наносят равномерным слоем на 10-12 стеклянных пластинок и сушат на воздухе на горизонтальной поверхности;

26.2.3. с тонким слоем оксида алюминия (незакрепленный слой). На стеклянную пластинку 80x120 мм насыпают оксид алюминия и разравнивают ее металлическим валиком, который имеет на концах утолщение по радиусу, равное 1 мм.

### 5.1. Экстракция вытяжек для анализа методом ТСХ\*.

\* Все необходимые для анализа реактивы и подвижные фазы представлены в методиках определения индивидуальных веществ.

Для извлечения и концентрирования отдельных компонентов из вытяжки применяют метод экстракции.

Определенный объем вытяжки экстрагируют органическим растворителем в длительной воронке. Условия экстракции индивидуальных соединений описаны в соответствующих методиках.

### 5.2. Определение ускорителей вулканизации и продуктов их превращения.

При изготовлении "пищевых" резин и изделий из них наиболее широко применяют следующие классы ускорителей вулканизации: тиурамы и дитиокарбаминаты (производные дитиокарбаминовой кислоты), тиазолы, сульфенамиды, гуанидины (дифенилгуанидин). В данном разделе представлены методики определения ускорителей и возможных продуктов их превращения в вытяжках из резин (приготовление вытяжек п.3.4 табл.3.1) методом ТСХ (п.4.1).

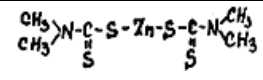
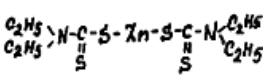
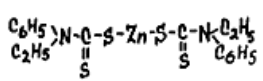
#### 5.2.1. Определение ускорителей вулканизации производных дитиокарбаминовой кислоты.

Краткая характеристика ускорителей представлена в табл.5.1.

Таблица 5.1

Краткая характеристика ускорителей производных дитиокарбаминовой кислоты

NN пп	Техническое название	Химическое название	Структурная формула	Молекулярная масса	Агрегатное состояние	Температура плавления, °С	Растворимость
1.	Тиурам Д	Тетраметил- тиурам дисульфид	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{N} - \text{C} - \text{S} - \text{S} - \text{C} - \text{N} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	240,41	Порошок белый с серым оттенком	156	Растворим: в хлороформе, скипидаре, бензоле, сероуглероде
2.	Тиурам Е	Тетраэтил- тиурам дисульфид	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\   \quad   \\ \text{N} - \text{C} - \text{S} - \text{S} - \text{C} - \text{N} \\   \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	296,52	Порошок белого цвета	173	Растворим: в хлороформе, бензоле, ограниченно в бензине, спирте
3.	Тиурам ЭФ	Диэтилди- фенил тиурам дисульфид	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \\ \text{N} - \text{C} - \text{S} - \text{S} - \text{C} - \text{N} \\   \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	392,61	Порошок белого цвета с кремовым оттенком	174	Растворим: в бензоле, ацетоне, хлороформе

4.	Цимат	Диметилдитиокарбаминат цинка		313,86	Порошок белого цвета	240-250	Растворим: в разбавленных щелочах, плохо растворим в ароматических и хлорированных растворителях
5.	Этилцимат	Диэтилдитиокарбаминат цинка		361,89	Порошок белого цвета	173-174	Растворим: в хлороформе, бензоле
6.	Вулкацил-П-экстра-Н	Диэтилдифенилдитиокарбаминат цинка		457,99	Порошок белого цвета	205-208	Растворим: в бензоле, хлороформе

В резинах, содержащих тиурамные ускорители, при вулканизации в присутствии окиси цинка образуются цинковые соли дитиокарбаминовой кислоты, соответствующие введенному ускорителю. При термическом распаде ускорителей, производных дитиокарбаминовой кислоты, возможно образование вторичных аминов (определение моноэтиланилина описано в п.5.2.2).

#### Необходимые реактивы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-74\*.

\* Действует ГОСТ 20015-88, здесь и далее по тексту. - Примечание "КОДЕКС".

2. Диоксан по ГОСТ 10455-80.

3. Циклогексан по ГОСТ 14198-78.

4. Четыреххлористый углерод, ГОСТ 20288-74.

5. Дитизон по ГОСТ 10165-79; 0,05% раствор в четыреххлористом углероде.

6. Метилен хлористый по ГОСТ 9968-73\*.

\* Действует ГОСТ 9968-86, здесь и далее по тексту. - Примечание "КОДЕКС".

7. Гексан по ТУ 6-09-3375-78.

8. Бензол по ГОСТ 5955-75.

9. Эфир диэтиловый (серный) по ГОСТ 2.2300-76.

10. Натр едкий по ГОСТ 2263-79, 40%-ный раствор.

11. Медь сернокислая по ГОСТ 4165-78, 5% водный раствор.

12. Висмут азотнокислый основной по ГОСТ 1021-76.

13. Кислота уксусная по ГОСТ 61-75 ледян., 10% раствор.

14. Калий йодистый по ГОСТ 4232-74.

15. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

16. 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид по ТУ 6-09-05-889-78, 1% спиртовой раствор.

17. Нингидрин по ТУ 6-09-2737-75.

18. Кадмий уксуснокислый по ГОСТ 5824-79.

19. Медь азотнокислая по ТУ ГКХ-РУ-1816-62.

20. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-72\*.

\* Действует ГОСТ 18300-87, здесь и далее по тексту. - Примечание "КОДЕКС".

21. Системы подвижных фаз:

21.1. Смесь диоксана и циклогексана (3:7).

21.2. Смесь бензола и хлористого метилена или хлороформа (4:1).

21.3. Смесь гексана и хлористого метилена (2:3).

21.4. Смесь четыреххлористого углерода и диэтилового эфира (24:1).

21.5. Метилен хлористый или хлороформ (2-х ступенчатое хроматографирование).

22. Проявляющие (окрашивающие) реагенты.

22.1. Дитизон - 0,05% раствор в четыреххлористом углероде.

22.2. Реактив Драгендорфа.

Способ приготовления:

Реактив А. Растворяют 0,85 г основного азотнокислого висмута в 10 мл ледяной уксусной кислоты и 40 мл дистиллированной воды.

Реактив Б. Растворяют 8 г йодистого калия в 20 мл дистиллированной воды.

Смешивают растворы А и Б. Полученный раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Реактив В. Готовят непосредственно перед употреблением: к 1 мл смеси растворов А и Б добавляют 10 мл дистиллированной воды, 2,0 мл ледяной уксусной кислоты и затем по каплям концентрированную соляную кислоту, пока раствор не станет прозрачным.

Раствор В используют для проявления хроматограммы, устойчив несколько дней.

22.3. 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид - 1%-ный спиртовой раствор.

22.4. Модифицированные растворы нингидрина.

Способы приготовления

I. Раствор 1-0,1 г нингидрина растворяют в 50 мл этилового спирта и добавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты.

Раствор 2-0,5 г меди азотнокислой растворяют в 50 мл этилового спирта.

Перед употреблением смешивают растворы 1 и 2 в соотношении 50:3.

II. 0,5 г нингидрина и 0,5 г кадмия уксуснокислого растворяют в 100 мл 10%-ного раствора уксусной кислоты в этиловом спирте.

22.5. Медь сернокислая - 5%-ный раствор водный.

23. Стандартные растворы ускорителей в хлороформе с концентрацией 100 мкг/мл.

Ход определения

Для определения ускорителей 100 мл вытяжки экстрагируют в делительной воронке 3 раза по 5 минут, используя 20 мл хлороформа на каждую экстракцию. После каждой экстракции смеси дают расслоиться. Объединенные хлороформенные экстракты собирают в колбу для отгонки растворителя или в выпарительную чашку, профильтровав их через сухой бумажный фильтр.

Затем из экстракта удаляют растворитель до объема 0,1-0,3 мл (из колбы растворитель отгоняют с холодильником Либиха на водяной бане с температурой 85 °С, из чашки - испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу).

Хроматографирование на пластинках (силикагель+гипс) или типа "Силуфол" осуществляется по п.4.1, используя при этом ПФ и окрашивающие реагенты, представленные в п.п.21, 22 перечня необходимых реактивов и сводной табл.5.2. Количественное определение осуществляет по п.4.2. Предел обнаружения 0,025 мг/л.

Таблица 5.2

Условия определения ускорителей производных дитиокарбаминовой кислоты методом тонкослойной хроматографии

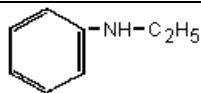
Определяемое соединение	Сорбент	Величина $R_f$ в подвижных фазах					Окраска пятна на хроматограмме с проявляющим реагентом			
		Бензол-хлористый метилен (или хлороформ) 4:1	Гексан-хлористый метилен 2:3	Диоксан-цикло-гексан 3:7	Хлористый метилен или хлороформ (2-х ступенчатое хроматографирование)*	Хлористый метилен, бензол, гексан, 1:1:0,5	Дитиозон	Модифицированный нингидринный реагент или раствор серокислрой меди	Реактив Драгендорфа	2,6-дихлор-хинон-4 хлоримид (прогрев при 100-105 °) в течение 10 мин
Тиурам Д	Силикагель + Гипс "Силуфол" (закрепленный слой)	0,24±0,04	-	-	0,32±0,04	-	-	желто-зеленая	красная	красно-коричневая
Цимат		0,51±0,04	-	0,40±0,02	0,56±0,04	-	малиновая	зелено-коричневая		
Тиурам Е		0,41±0,04	-	-	-	-	-	желто-зеленая		
Этилцимат		0,71±0,04	-	0,60±0,02	-	-	малиновая	зелено-коричневая		
Тиурам ЭФ		-	0,34±0,02	-	-	0,30±0,02	-	желто-зеленая		
Вулкацит-П-экстра-Н		-	0,49±0,02	0,54±0,02	-	0,45±0,02	малиновая	зелено-коричневая		

Примечание: \* Двухступенчатое (или 2-х кратное) хроматографирование - пластинку выдерживают в камере доподъема ПФ на 4-5 см, вынимают, высушивают и затем опять (повторно) хроматографируют до подъема ПФ на 10-12 см.

### 5.2.2. Определение моноэтиланилина

Моноэтиланилин - продукт термического распада вулкацита-П-экстра-Н.

Моноэтиланилин - жидкость от желтого до светло-коричневого цвета (перегранный - бесцветен) с молекулярной массой 121,18, структурной формулой



Растворим в органических растворителях, умеренно в воде, не растворим в щелочах.

#### Необходимые реактивы

1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
2. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.
3. Метилен хлористый по ГОСТ 9968-73.
4. Бензол по ГОСТ 5955-75.
5. 2,6-дихлорхинон-4-хлорамид по ТУ 6-09-05-889-78.
6. п-нитроанилин по ТУ 6-09-258-77.
7. Натрий азотистокислый (нитрат натрия) по ГОСТ 4197-74.
8. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.
9. Подвижная фаза: смесь хлороформа, хлористого метилена и бензола (10:10:30).
10. Проявляющие (окрашивающие) реагенты.

10.1. 2,6-дихлорхинон-4-хлорамид - 1%-ный спиртовой раствор (хранить в темном месте, устойчив в течение двух недель).

10.2. Диазотированный п-нитроанилин.

Способ приготовления: 0,7 г п-нитроанилина растворяют в 9 мл концентрированной соляной кислоты и затем доводят объем раствора до 100 мл дистиллированной водой. Непосредственно перед употреблением 4 мл раствора п-нитроанилина по каплям и при охлаждении добавляют к 5 мл 1%-ного водного раствора нитрита натрия.

#### Определение моноэтиланилина

Экстрагирование моноэтиланилина из вытяжек проводят как и при определении ускорителей по п.5.2.1. Вытяжки кислого характера перед экстракцией подщелачивают 40%-ным раствором едкого натра до pH - 10-11 по универсальной индикаторной бумаге. Сконцентрированный до 0,1-0,2 мл хлороформенный раствор моноэтиланилина переносят на хроматографическую пластинку, хроматографируют в подвижной фазе п.9.

При проявлении диазотированным пара-нитроанилином - окраска пятна оранжевая, а при проявлении 2,6 дихлорхинон-4-хлоримидом - синяя, величина  $R_f$  в используемой подвижной фазе равна  $0,55 \pm 0,02$ .

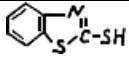
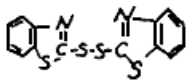
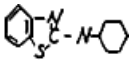
Предел обнаружения - 0,05 мг/л.

#### 5.2.3. Определение ускорителей производных 2-меркаптобензтиазола

К производным 2-меркаптобензтиазола относятся ускорители вулканизации класса тиазола и сульфенамида. В табл.5.3 дана краткая характеристика применяемых ускорителей производных 2-меркаптобензтиазола.

Таблица 5.3

#### Краткая характеристика ускорителей производных 2-меркаптобензтиазола

Техническое название	Химическое название	Структурная формула	Молекулярная масса	Агрегатное состояние	Температура плавления, °С	Растворимость
1	2	3	4	5	6	7
Каптакс, тиазол БМ	2-меркаптобензтиазол		167,25	Порошок от светло-желтого до желтого цвета	170-180	Растворим: в бензоле, хлороформе, ацетоне, щелочах; не растворим: в бензине, холодной воде, слабо растворим в горячей воде
Альтакс, тиазол 2 МБС	Ди-(2-бензтиазолил)-дисульфид		332,5	Порошок от белого до светло-желтого цвета	175	Растворим: в бензоле, толуоле, хлороформе, сероуглероде.  Слабо растворим: в спирте, воде, разбавленных кислотах
Сульфенамид Ц	N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид		258,36	Порошок кремового или желто-белого цвета	103	Растворим почти во всех органических растворителях. Не растворим в воде, разбав. кислотах и щелочах

В процессе вулканизации в резинах, содержащих ускорители класса тиазола и сульфенамида, наиболее вероятными продуктами их превращения являются каптакс и альтакс. Эти соединения необходимо определять при исследовании любых "пищевых" резин, в рецептуре которых используются ускорителя производных 2-меркаптобензтиазола.

#### Необходимые реактивы и растворы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.
  2. Метилен хлористый по ГОСТ 9968-73.
  3. Висмут азотнокислый основной по ГОСТ 1021-76.
  4. Кислота уксусная, ледяная по ГОСТ 61-75.
  5. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
  6. Калий йодистый по ГОСТ 4232-74.
  7. 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид по ТУ 6-09-05-889-78.
  8. Кислота лимонная по ГОСТ 908-79Е\*.
- 
- \* Действует ГОСТ 908-2004. - Примечание "КОДЕКС".
9. Ацетон по ГОСТ 2603-79.
  10. Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75.
  11. Бромфеноловый синий, индикатор по ТУ МГУХП 71-59.
  12. Водно-ацетоновый раствор - смесь воды и ацетона, в соотношении 1:3.
  13. Натрий серноокислый, безводный по ГОСТ 4166-76.
  14. Подвижные фазы:

14.1. Метилен хлористый

14.2. Хлороформ

15. Проявляющие (окрашивающие) реагенты.

15.1. Реактив Драгендорфа (способ приготовления см. п.5.2.1, п.п.22.2).

15.2. 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид - 1%-ный спиртовой раствор.

15.3. Смесь растворов серебра азотнокислого и бромфенолового синего.

Способ приготовления

Раствор А - 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 100 мл водно-ацетоновой смеси.

Раствор Б - 0,05 г бромфенолового синего растворяют в 10 мл ацетона.

Полученный раствор Б смешивают с 90 мл раствора А и хранят в темной хорошо закрытой склянке в прохладном месте. Срок хранения 2 недели.

Ход определения

Для определения ускорителей 100 мл вытяжки экстрагируют в делительной воронке 2 раза по 5 минут, используя 20 мл хлороформа на каждую экстракцию. После каждой экстракции смеси дают расслоиться. Объединенные хлороформенные экстракты собирают в колбу для отгонки растворителя или в выпарительную чашку, профильтровав их через сухой бумажный фильтр.

Затем из экстракта удаляют растворитель до объема 0,1-0,3 мл (из колбы растворитель отгоняют с холодильником Либиха на водяной бане с температурой 85 °С, из чашки - испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу).

Хроматографирование на пластинках (силикагель+гипс) или типа "Силуфол" осуществляется по п.4.1, используя при этом ПФ и окрашивающие реагенты, представленные в п.п.14, 15 и сводной таблице 5.4.

Таблица 5.4

Условия хроматографического определения ускорителей производных 2-меркаптобензтиазола

Определяемое соединение	Сорбент	Величина $R_f$ в подвижной фазе	Окраска пятен с проявляющими реагентами			Предел обнаружения, мг/л	Примечание
		Хлористый метилен или хлороформ	2,6-дихлорхинон-4-хлоримид	Реактив Драгендорфа	Бромфеноловый синий с азотнокислым серебром		
Каптакс	Силикагель + гипс, "Силуфол"	0,26± 0,02	оранжево-красная	красно-оранжевая	Лиловая	0,02-0,03	Пластинки с 2,6-дихлорхинонхлоримидом выдерживаются в течение 5-10 мин при температуре 100-105 °С
Альтакс		0,40± 0,02	желтая	красно-оранжевая		0,03-0,05	
Сульфенамид Ц		0,49±0,02	желто-оранжевая	малиновая		0,03-0,08	



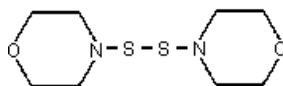
В таблице 5.4 представлены условия хроматографического определения ускорителей производных 2-меркаптобензтиазола. Количественное определение осуществляют по п.4.2.

Предел обнаружения указан в табл.5.4.

#### 5.2.4. Определение дитиодиморфолина

Дитиодиморфолин относится к классу серосодержащих ускорителей и используется в латексных и резиновых смесях.

Дитиодиморфолин - порошок белого цвета с молекулярной массой 236, температурой плавления от 120 до 124 °С. Структурная формула



Дитиодиморфолин растворим в ацетоне, спирте, при нагревании в дихлорэтано, хлороформе, бензоле, этиловом эфире, практически не растворим в воде.

#### Реактивы и растворы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.
2. Гексан по МРТУ 6-09-3375-78 или ТУ 6-09-4520-77.
3. Нингидрин по МРТУ 6-09-2726-65.
4. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-72.
5. Уксусная кислота лед. по ГОСТ 61-75
6. Медь азотнокислая по ТУ ГКХ-РУ-1816-62.
7. Калий йодистый по ГОСТ 4232-74.
8. Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76.
9. Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490-75.
10. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.
11. Дитиодиморфолин, перекристаллизованный.
12. Стандартный раствор дитиодиморфолина в хлороформе концентрацией 100 мкг/мл.
13. Система подвижной фазы - смесь хлороформа с гексаном в соотношении 1,75:1.
14. Проявляющие реагенты:
  - 14.1. Модифицированный раствор нингидрина (приготовление см. п.5.2.1).
  - 14.2. Калий-йод-крахмальный реагент. Способ приготовления:

Раствор А - 0,25 г йодистого калия растворяют в 25 мл дистиллированной воды.

Раствор Б - 0,75 г крахмала растворимого заваривают в 25 мл кипящей дистиллированной воды.

Растворы смешивают перед употреблением в соотношении 1:1.
15. Хлорная камера: в эксикатор с притертой крышкой и фарфоровой вставкой заливают смесь водных

растворов перманганата калия (3%) и соляной кислоты (10%) в соотношении 1:1 так, чтобы раствор находился ниже уровня фарфоровой вставки не менее, чем 2 см.

16. Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

#### Ход определения

Экстрагирование и хроматографирование дитиодиморфолина из вытяжек проводят по п.5.2.1, используя ПФ и растворы, указанные в перечне реактивов п.п.13, 14. При использовании калий-йод-крахмального реагента пластинку перед обработкой последним помещают на 5 минут в камеру с хлором, а затем сушат на воздухе до полного исчезновения запаха хлора. Дитиодиморфолин обнаруживается при этом в виде пятен темно-синего цвета. При использовании нингидрина пластинку прогревают при температуре 100 °С в течение 5 минут. Дитиодиморфолин проявляется в виде пятен окрашенных в ярко-малиновый цвет.

$R_f$  - дитиоморфолина - 0,35±0,03

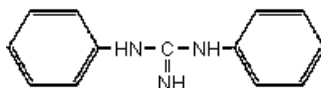
Количественное определение проводят по п.4.2.

Предел обнаружения - 0,03 мг/л.

#### 5.2.5. Определение дифенилгуанидина

Дифенилгуанидин - наиболее распространенный ускоритель класса гуанидинов.

Дифенилгуанидин - кристаллический порошок белого цвета с молекулярной массой 211,26, температурой плавления 151,5 °С. Структурная формула



Дифенилгуанидин растворим в хлороформе, толуоле, бензоле, ацетоне, спирте. Практически не растворим в воде, бензине.

#### Необходимые реактивы и растворы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.
2. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-72.
3. Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, 25% раствор.
4. Ацетон по ГОСТ 2603-79.
5. Кали едкое по ГОСТ 24363-80 или едкий натр по ГОСТ 4328-77.
6. Натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84-76.
7. Кислота соляная по ГОСТ 3118-78 раствор в воде 1:1.
8. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
9. Стандартный раствор дифенилгуанидина в хлороформе с концентрацией 100 мкг/мл.
10. Подвижная фаза:  
Смесь ацетона и аммиака 99:1,0.
11. Проявляющие (окрашивающие) реагенты:
12. 2,6-дихлорхинон-4 хлоримид - 1% спиртовой раствор.

### 13. Гипохлорид натрия.

Способ приготовления: 100 г хлорной извести и 100 мл дистиллированной воды перемешивают в течение 15 мин, добавляя при перемешивании раствор углекислого натрия (70 г углекислого натрия в 170 мл дистиллированной воды), после этого масса густеет и затем разжижается. Раствор дважды фильтруют через обеззоленный фильтр. Хранят раствор в темной склянке.

#### Ход определения

а) Для водных и модельных растворов нейтрального характера.

50-100 мл вытяжки экстрагируют хлороформом, используя 20, 10 и 10 мл хлороформа на каждую экстракцию.

Хлороформенный слой отделяют, объединяют хлороформенные экстракты и промывают их водным раствором соляной кислоты 3 раза по 40 мл на каждую промывку. Кислые водные экстракты отделяют от хлороформа, объединяют их и подщелачивают 40% раствором едкого натра до pH=10-11,0 по универсальной индикаторной бумаге. Затем ДФГ снова экстрагируют из полученного раствора так, как это описано выше.

Хлороформенные экстракты сливают в фарфоровую чашку или в колбу и удаляют растворитель до объема 0,1-0,3 мл (из колбы растворитель отгоняют с холодильником Либиха на водяной бане с температурой 85 °С, из чашки испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу). Хроматографирование на пластинках (силикагель+гипс) или типа "Силуфол" осуществляется по п.4.1, используя при этом ПФ и окрашивающие реагенты, представленные в пунктах 10, 11. Идентификация и количественное определение - по п.4.2.

б) Вытяжки кислого характера подщелачивают до pH=10-11,0.

Далее проводят экстракцию хлороформом и хроматографируют по п.5.2.5 (а).

Дифенилгуанидин на пластинках при использовании гипохлорита натрия обнаруживается в виде пятен коричневого цвета.  $R_f$  -дифенилгуанидина - 0,36±0,03. Предел обнаружения 0,05 мг/л.

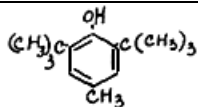
### 5.3. Определение стабилизаторов (антиоксидантов)

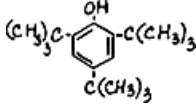
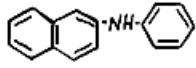
Стабилизаторы применяют для защиты резин "пищевого" назначения и каучуков, применяемых для их изготовления, от различных видов старения и деструкции. В качестве стабилизаторов используют соединения фенольного и аминного типа. Стабилизаторы и возможные продукты их превращения могут мигрировать из резин в контактируемые среды, что обуславливает необходимость их определения в вытяжках при гигиенической оценке "пищевых" марок резин.

Характеристика наиболее широко применяемых для "пищевых" резин стабилизаторов представлена в табл.5.5.

Таблица 5.5

Краткая характеристика антиоксидантов

Техническое название	Химическое название	Структурная формула	Молекулярная масса	Агрегатное состояние	Температура плавления, °С	Растворимость
1. Агидол-1 (ионол, ВНТ-бутил-окситолуол, алкофен БП)	4-метил-2,6-дидитрет-бутилфенол		220,36	Кристаллический порошок белого цвета	70	Растворим в большинстве органических растворителей. Не растворим в воде и щелочах

2. Противостаритель П-23 (алкофен ББ)	2,4,6-тритрет-бутилфенол		262,43	Кристаллический порошок со светло-зеленым оттенком	135	Растворяется в большинстве органических растворителей. Не растворяется практически в воде, водных растворах щелочей и кислот
3. Нафтам-2 (неозон Д)	-фенил-нафтиамин		219,20	Кристаллический порошок от белого до бежевого цвета	108	Растворяется в большинстве органических растворителей, не растворим в воде

#### Необходимые реактивы и растворы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.
2. Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74.
3. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-72.
4. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
5. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.
6. Эфир диэтиловый (серный) по ГОСТ 22300-76.
7. Натр едкий по ГОСТ 4328-77.
8. Кислота фосфорно-молибденовая, по ТУ 6-09-3540-79.
9. 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид по ТУ 6-09-05-889-78.
10. Толуол по ГОСТ 5789-78.
11. Гептан нормальный по ГОСТ 25828-83.
12. Метилен хлористый по ГОСТ 9968-73.
13. п-нитроанилин, ТУ 6-09-258-77.
14. Натрий азотисто-кислый по ГОСТ 4197-74.
15. Системы подвижных фаз:
  - 15.1. Четыреххлористый углерод.
  - 15.2. Смесь четыреххлористого углерода и эфира диэтилового в соотношении 9:1.
  - 15.3. Смесь гептана и толуола в соотношении 1:1.
16. Проявляющие (окрашивающие) реагенты:
  - 16.1. Кислота фосфорно-молибденовая - 10%-ный раствор спиртовой.
  - 16.2. 2,6-дихлорхинон-4-хлоримид - 1%-ный спиртовой раствор.
  - 16.3. Диазотированный п-нитроанилин (способ приготовления см. п.5.2.2).
17. Аммиачная камера: в эксикатор с притертой крышкой и фарфоровой вставкой наливают водный раствор

аммиака так, чтобы раствор находился ниже уровня фарфоровой вставки не менее, чем на 2 см.

18. Стандартный раствор агидола-1 в хлороформе с концентрацией 100 мкг/мл.
19. Стандартный раствор П-23 в хлороформе с концентрацией 100 мкг/мл.
20. Стандартный раствор нафтама-2 в хлороформе с концентрацией 100 мкг/мл.

#### Ход определения

Для определения антиоксидантов фенольного типа - ионола, алкофена ББ, нафтама-2; 200 мл вытяжки экстрагируют 2 раза по 5 минут, используя 50 мл хлороформа. Объединенный экстракт концентрируют путем отгонки растворителя с холодильником Либиха на водяной бане с температурой 85 °С, из чашки - испарением на воздухе при комнатной температуре в вытяжном шкафу.

Хроматографирование проводят по п.4.1, используя ПФ и окрашивающие реагенты, представленные в перечне и табл.5.6.

Таблица 5.6

Условия определения антиоксидантов методом хромагографии в тонком слое сорбента

Определяемое вещество	Сорбент	Величина $R_f$ в подвижных фазах			Окраска пятна на хроматограмме с окрашивающим реагентом			Предел обнаружения, мг/л	Примечание
		Четыреххлористый углерод	Четыреххлористый углерод-эфир 9:1	Гептан-толуол 1:1	2,6-дихлорхинон-4-хлоримид	Диазотированный п-нитроанилин	Фосфорномолибденовая кислота		
Агидол-1 (ионол)	Силикагель "силуфол"	0,78±0,02	-	0,61±0,03	-	-	Синяя (после выдержки в парах аммиака)	0,05	После опрыскивания выдерживают 0,5 мин в парах аммиака
Противостаритель П-23	Силикагель "силуфол"	0,80±0,02	-	-	-	-	"	0,05	
		0,78±0,02	-	0,70±0,03	-	-			
Нафтам-2 (неозон Д)	силикагель	-	0,73±0,02	-	сине-фиолетовая	малиновая	-	0,01	

Для определения антиоксиданта аминного типа (нафтама-2), 100 мл водной вытяжки экстрагируют трижды свежими порциями хлороформа или хлористого метилена, используя 20 мл на каждую экстракцию.

Объединенные экстракты сушат над сернокислым натрием и упаривают до объема 0,1-0,3 мл (но не досуха) на водяной бане, температура которой не превышает 80 °С. Хроматографирование проводят по п.4.1, используя ПФ и окрашивающие реагенты, представленные в перечне необходимых реактивов и табл.5.6.

При исследовании модельных растворов кислого характера вытяжки подщелачивают несколькими каплями 40% раствора едкого натра до pH~8 по универсальной индикаторной бумаге.

Идентификацию и количественное определение проводят по п.4.2.



#### 5.4. Определение пластификаторов эфиров фталевой кислоты (дибутил- и диоктилфталатов)\*

\* Допускается определение ДОФ и ДБФ методом газовой хроматографии.

Краткая характеристика пластификаторов представлена в табл.5.7.

Таблица 5.7

Краткая характеристика пластификаторов

Техническое название	Химическое название	Структурная формула	Молекулярная масса	Агрегатное состояние	Растворимость
ДБФ	Дибутилфталат		278,34	Бесцветная маслянистая жидкость	Этанол, хлороформ, ацетон и другие органические растворители
ДОФ	Диоктилфталат		393,40	"	"

Необходимые реактивы и растворы

1. Н-гептан по ГОСТ 25828-83.
2. Натрий сернокислый б/в по ГОСТ 4166-76.
3. Эфир диэтиловый (серный) по ГОСТ 2.2300-76.
4. Кислота серная по ГОСТ 4204-77.
5. Диметиламинобензальдегид-пара по МРТУ 6-09-684-63.
6. Бензол по ГОСТ 5955-75.
7. Этилацетат по ГОСТ 22300-76.
8. Подвижные фазы:
  - 8.1. Бензол
  - 8.2. Смесь бензола, этилацетата в соотношении 95:5.
9. Проявляющий реагент - свежеприготовленный раствор п-диметиламинобензальдегида в смеси эфира и серной кислоты 1:1.
10. Способ приготовления: 0,25 г п-диметиламинобензальдегида растворяют в 50 мл смеси концентрированной серной кислоты и диэтилового эфира (1:1).
11. Стандартные растворы ДБФ и ДОФ в гептане с концентрацией 100 мкг/мл.

Ход определения

20 мл вытяжки трижды экстрагируют Н-гептаном порциями по 10 мл. Гептановый экстракт сушат сернокислым натрием "б/в" и концентрируют до 0,2-0,3 мл, удаляя растворитель на водяной бане. Хроматографируют по п.4.1, используя пластины приготовленные по п.5 п.п.26.2.1 и подвижные фазы бензол или смесь бензола и этилацетата (95:5). Для обнаружения фталатов пластину перед опрыскиванием проявляющим реагентом выдерживают в сушильном шкафу при температуре 150-160 °С в течение 5-10 мин, затем обрабатывают раствором п-диметиламинобензальдегида и вновь выдерживают в течение 20 мин при той же температуре.

При наличии фталатов появляются пятна красно-бурого цвета, с  $R_f = 0,40 \pm 0,02$  для ДБФ и  $0,57 \pm 0,02$  для ДОФ в системе бензол-этилацетат.

Используя пластины "Силуфол" с люминисцентным индикатором (для УФ  $\lambda = 254$  нм) хроматографирование

проводят в тех же условиях, а определяют фталаты облучая пластину УФ светом. Фталаты обнаруживаются в виде цветных пятен на флюоресцирующем фоне. Предел обнаружения 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

### 5.5. Определение пероксидов

В качестве вулканизирующих агентов при изготовлении силиконовых резин применяются пероксиды: перекись дикумила, перекись П-5, пероксимон F-40.

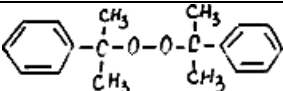
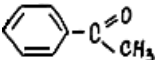
В данном разделе представлены методики определения перекиси дикумила и продукта его превращения - ацетофенона.

#### 5.5.1. Определение перекиси дикумила и ацетофенона

Краткая характеристика данных соединений представлена в таблице 5.8.

Таблица 5.8

Краткая характеристика перекиси дикумила и ацетофенона

Техническое название	Химическое название	Структурная формула	Молекулярная масса	Агрегатное состояние	Температура плавления, °С	Растворимость
1. Перекись дикумила	бис-( $\alpha, \alpha$ )-диметилбензил) пероксид		270,37	Белый, светло-желтый кристаллический порошок, плотность 1530 кг/м <sup>3</sup>	39,42	Растворим в ацетоне, спиртах, хлороформе. Не растворим в воде
2. Ацетофенон	ацетилбензол		120,0	Жидкость со специфическим запахом уд. в. 1,033	(кип.) 202	"

#### Необходимые реактивы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.
2. Бензол по ГОСТ 5955-75.
3. Ацетон по ГОСТ 2603-79.
4. Ксилол по ГОСТ 9949-76.
5. Стандартные растворы пероксида и ацетофенона в хлороформе, концентрацией 100 мкг/мл, устойчивы в течение 10 дней.
6. Аммоний роданистый по ГОСТ 19522-74.
7. Железо сернокислое по ГОСТ 9485-74.
8. 2,4-динитрофенилгидразин солянокислый по ТУ 6-09-2394.
9. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.
10. Подвижные фазы:

- а) Ксилол
- б) Бензол
- в) Бензол:ацетон (4:1)

11. Проявляющие (окрашивающие) реагенты.

11.1. Раствор роданистого аммония в ацетоне, содержащий сульфат железа.

Способ приготовления: 10 мл свежеприготовленного 2% раствора роданистого аммония в ацетоне смешивают перед употреблением с 0,07 г сульфата железа.

11.2. 2,4-динитрофенилгидразин солянокислый.

Способ приготовления: 150 мг 2,4-динитрофенилгидразина растворяют в смеси 22 мл конц. соляной кислоты и 25 мл воды. Смесь разбавляют до 100 мл водой.

#### Ход определения

Для определения 100 мл вытяжки экстрагируют в делительной воронке 3 раза по 5 минут, используя 25 мл хлороформа на каждую экстракцию.

Дальнейшее определение проводят по п.5.2.1. Хроматографирование на пластинках "Силуфол" осуществляется по п.4.1, используя при этом ПФ и окрашивающие реагенты, представленные в п.п.10, 11 перечня необходимых реактивов и сводной таблице 5.9.

Таблица 5.9

Условия определения перекиси дикумила и ацетофенола методом хроматографии в тонком слое сорбента

Определяемое вещество	Сорбент	Величина $R_f$ в подвижных фазах			Окраска пятна на хроматограмме с окрашивающим реагентом		Предел обнаружения, мг/л	Примечание
		Ксилол	Бензол	Бензол-ацетон (4:1)	Раствор роданистого аммония в ацетоне, содержащий сульфат железа	2,4-динитрофенилгидразин солянокислый		
1. Перекись дикумила	Силуфол	0,76±0,04	0,95±0,04	-	красно-коричневая	-	0,01	-
2. Ацетофенон	Силуфол	-	-	0,68±0,04	-	желто-оранжевая	0,01	Окраска устойчива в течение 2 минут

Для перекиси дикумила, после хроматографирования и высушивания пластинки на воздухе до полного удаления растворителя, пластинку помещают на 1 мин в сушильный шкаф при температуре 135 °С, вынимают и сразу опрыскивают проявляющим реагентом.

Количественное определение осуществляют по п.4.2.

Предел обнаружения: 0,01-0,02 мг/л.

#### 5.6. Определение неионогенного поверхностно-активного вещества (ОП-10)

Полиэтиленгликолевый эфир изооктилфенола - ОП-10 - маслянистая вязкая жидкость или легкоплавкая паста коричневого цвета  $C_n H_{2n+1} C_6 H_4 O(C_2 H_4 O)_m H$  с молекулярной массой от ~584 ÷ 690. Хорошо растворима в воде.



#### Необходимые реактивы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.
2. Висмут азотнокислый, основной по ГОСТ 1021-76.
3. Калий йодистый, по ГОСТ 4232-74.
4. Оксид алюминия для хроматографии, активность по Брокману 11 Н по ГОСТ 8136-76.
5. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-72.
6. Стандартный раствор ОП-10 в хлороформе, концентрация 100 мкг/мл, устойчив в течение 7 дней.

#### 7. Подвижная фаза:

хлороформ-этанол (50:1,5).

#### 8. Проявляющий (окрашивающий) реагент:

реактив Драгендорфа

Способ приготовления см. п.5.2.1, список реактивов п.п.22.2.

#### Ход определения

Для определения 100 мл вытяжки экстрагируют в делительной воронке 3 раза по 5 минут, используя по 10 мл хлороформа на каждую экстракцию. Дальнейшее определение проводят по п.5.2.1. Хроматографирование на пластинках с оксидом алюминия в незакрепленном слое осуществляется по п.4.1. Через 5 минут после нанесения раствора, пластинку помещают в хроматографическую камеру под углом  $10^{\circ}$ - $17^{\circ}$  по отношению к горизонтальной плоскости. В камеру предварительно наливают подвижную фазу. Нижний край пластинки погружают в растворитель на 5-7 мм. Проявление заканчивается, когда фронт растворителя достигает верхнего края пластины. Пластинку вынимают из камеры и, не давая ей подсохнуть, опрыскивают реактивом Драгендорфа. ОП-10 обнаруживается на хроматографической пластине в виде ярко-оранжевых пятен. Количественное определение осуществляется по п.4.2.

Предел обнаружения: 0,02 мг/л.

#### 5.7. Определение ионов цинка.

Метод основан на образовании комплексных соединений ионов цинка с диэтилдитиокарбаминатом натрия с последующей экстракцией этого комплекса из анализируемых растворов хлороформом и хроматографирования их в тонком слое на пластинках типа "Силуфол" (по п.4.1).

#### Необходимые реактивы и растворы

1. Хлороформ по ГОСТ 20015-74.
2. Бензол по ГОСТ 5955-75.
3. Дитизон по ГОСТ 10165-79.

4. Способ приготовления дитизона: 0,05 г дитизона растворяют в 100 мл хлороформа, фильтруют через бумажный фильтр (синяя лента) в делительную воронку вместимостью 500 мл. Полученный раствор экстрагируют водным раствором аммиака (1:50), хлороформенный слой отбрасывают. Аммиачный раствор дитизона (оранжево-красного цвета) промывают, используя каждый раз 10 мл хлороформа до исчезновения оранжево-красной окраски хлороформенного слоя. Затем приливают 50 мл хлороформа и нейтрализуют раствор до слабокислой среды раствором соляной кислоты (1:1) по индикаторной бумаге. Дитизон переходит в хлороформенный слой, который отделяют и промывают несколько раз дистиллированной водой. Хлороформенный раствор дитизона переносят в колбу вместимостью 250 мл и доводят до метки хлороформом.

Концентрация раствора дитизона - 0,02%. Раствор дитизона хранят в посуде из темного стекла с притертой пробкой. Полученный реактив для проявления ионов цинка считается не пригодным, если окраска из зеленой

переходит в желто-коричневую.

4\*. Диэтилдитиокарбаминат натрия по ГОСТ 8864-71 - 2% водный раствор.

\* Нумерация соответствует оригиналу. - Примечание "КОДЕКС".

5. Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166-76.

6. Подвижные фазы:

6.1. бензол

6.2. бензол:гексан (5:1)

7. Проявляющие реагенты:

7.1. 0,02% раствор дитизона в хлороформе.

7.2. 5% водный раствор сернокислой меди.

8. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, разбавленная в соотношении (1:1).

9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

10. Цинк хлористый по ГОСТ 4529-78.

Водный раствор с содержанием ионов цинка 1 мг/мл.

11. Стандартный раствор с содержанием ионов цинка 200 мкг/мл.

Способ приготовления: В делительную воронку переносят 100 мл дистиллированной воды, доводят до pH 4,5-5,0 разбавленным раствором соляной кислоты по индикаторной бумаге, добавляют 10 мл раствора соли цинка (с содержанием 1 мг/мл), 2 мл 2% водного раствора диэтилдитиокарбамината натрия.

Образовавшийся комплекс диэтилдитиокарбоната цинка экстрагируют трижды 10 мл хлороформа на каждую экстракцию.

Объединенный хлороформенный экстракт пропускают через безводный сернокислый натрий, переносят в мерную колбу, вместимостью 50 мл, доводят до метки хлороформом и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой.

12. Гексан по ТУ 6-09-4520-77.

13. Медь сернокислая по ГОСТ 4165-78, 5% раствор.

#### Ход определения

В делительную воронку переносят 100 мл вытяжки, добавляют несколько капель разбавленной соляной кислоты до создания pH 4,5-5,0 (по универсальной индикаторной бумаге), 1 мл 2% раствора диэтилдитиокарбамината натрия и перемешивают. Образовавшийся комплекс диэтилдитиокарбамината цинка экстрагируют 3 раза по 5 мин со свежими порциями хлороформа объемом 5-10 мл. Объединенные экстракты фильтруют через слой безводного сульфата натрия и упаривают на водяной бане до 0,2-0,3 мл. Весь сконцентрированный раствор переносят на хроматографическую пластинку "Силуфол", рядом наносят "свидетели". Хроматографируют по п.4.1, используя в качестве ПФ п.п.6.1 и 6.2.

После хроматографирования пластинку опрыскивают дитизоном и помещают в сушильный шкаф с температурой 100-120 °С и выдерживают в течение 5-10 мин.

Цинк на пластинке проявляется в виде розово-сиреневых пятен (дитизонат цинка) с величиной  $R_f = 0,80 \pm 0,05$ .

При использовании ПФ п.6.2 и проявляющего реагента п.7.2 цинк обнаруживается в виде коричнево-зеленых пятен с  $R_f = 0,5 \pm 0,04$ .

Количественное определение ионов цинка осуществляют в соответствии с п.4.2.

Предел обнаружения 0,005 мг/л.

Нормы расхода этилового спирта при определении индивидуальных соединений методом ТСХ.

1. При приготовлении проявляющего реагента для анализа вещества на одной пластинке - 0,01 л.
2. Приготовление спиртовых вытяжек согласно таблицы 3.1 (на 0,1 л модельной среды).

п.13 - 0,006 л

п.14 - 0,02 л

п.15 - 0,04 л

3. Перекристаллизация индивидуальных соединений - 0,3 л на одно вещество.

## 6. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ

### 6.1. Методы определения бария\*

\* Определяется только в вытяжках, приготовленных на дистиллированной воде.

#### 6.1.1. Определение бария с серной кислотой.

Методика основана на образовании сернокислого бария в результате взаимодействия с серной кислотой.

#### Необходимые реактивы

1. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, 10% раствор.
2. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, концентрированная.

#### Ход определения

50 мл вытяжки переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной или песочной бане. Сухой остаток озоляют в муфеле при температуре 550-600 °С (до получения золы белого или светло-кремового цвета).

Охлажденную золу растворяют в 3 мл 10% раствора соляной кислоты (если раствор мутный, его фильтруют), переносят в пробирку и добавляют 1-2 капли концентрированной серной кислоты. Появление мути или осадка указывают на присутствие бария (сернокислый барий).

Предел обнаружения 3 мг/л.

#### 6.1.2. Определение бария фотометрическим методом.

Методика основана на фотометрировании окрашенного комплекса бария с нитромазо в видимой области спектра.

#### Необходимые растворы и реактивы

1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
2. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-72.
3. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77 - 1Н раствор.
4. Барий азотнокислый по ГОСТ 3777-76.

#### 5. Нитхромазо по МРТУ 6-09-6514-70.

Способ приготовления раствора реагента: 0,17 г нитхромазо растворяют в 50 мл дистиллированной воды и раствор пропускают через колонку с ионнообменной смолой КУ-2 в Н<sup>+</sup> форме.

Элюат собирают в мерную колбу, вместимостью 200 мл, и после того, как колонка будет полностью отмыта от реагента, доводят до метки дистиллированной водой. Концентрация раствора нитхромазо 10<sup>-3</sup> М.

#### 6. Стандартный раствор соли бария

Способ приготовления: точную навеску 0,0239 г азотнокислого бария растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе, вместимостью 500 мл. В 1 мл приготовленного раствора содержится 25,00 мкг бария.

#### Построение калибровочного графика

В мерные колбы, вместимостью 25 мл, последовательно переносят 0,5; 1,0; 1,5 мл и т.д. стандартного раствора бария. В каждую колбу добавляют 1 мл нитхромазо (10<sup>-3</sup> М); 0,5 мл 1 н раствора соляной кислоты, 10 мл этанола или 10 мл ацетона, доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Определяют оптическую плотность на спектрофотометре (СФ-16, 26, "Спекорд" и др.) относительно реагента при длине волны  $\lambda = 640$  нм. Калибровочный график строят в координатах оптическая плотность - содержание бария в растворе, мкг/мл. Предел обнаружения 0,3 мкг/л.

#### Ход определения

В мерную колбу вместимостью 25 мл, переносят 2-5 мл вытяжки, добавляют последовательно 1 мл нитхромазо (10<sup>-3</sup> М); 0,05 мл 1 н раствора соляной кислоты, 10 мл этанола или 10 мл ацетона, доводят раствор до метки дистиллированной водой, и тщательно перемешивают. После 20 минутной выдержки раствор вновь доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фотометрируют в кювете с толщиной слоя 10 мм при  $\lambda = 640$  нм. Содержание бария находят по калибровочному графику и выражают в мкг/л.

Расход этилового спирта:

а) для построения калибровочного графика - 0,08 л;

б) для определения в вытяжке - 0,03 л.

#### 6.2. Фотометрическое определение цинка с родамином С\*

\* Определяется только в вытяжках, приготовленных на дистиллированной воде.

Метод основан на фотометрировании окрашенного комплекса родаминцинката, 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\*.

\* Действует ГОСТ 199-78. - Примечание "КОДЕКС".

4. Родамин С (или В) - 0,02% раствор.

5. Кислота уксусная по ГОСТ 61-75.

6. Цинк металлический по ГОСТ 3640-65\*.

\* Действует ГОСТ 3640-94. - Примечание "КОДЕКС".

7. Аммоний роданистый по ГОСТ 19522-74 - 20% раствор.

8. Желатин по ГОСТ 11293-78\* - 0,5% раствор.

\* Действует ГОСТ 11293-89. - Примечание "КОДЕКС".

9. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

10. Ацетатный буферный раствор.

Способ приготовления: в мерную колбу, вместимостью 100 мл помещают 3 мл 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 2 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор осторожно переносят в мерную колбу, вместимостью 1000 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Затем 25 мл полученного раствора переносят в мерную колбу, вместимостью 100 мл, и доводят до метки дистиллированной водой.

В 1 мл приготовленного раствора содержится 25 мкг цинка.

Стандартный раствор цинка можно приготовить другим путем, используя хорошо растворимую соль цинка.

#### Построение калибровочного графика

В мерные колбы, вместимостью 25 мл, последовательно переносят 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мл и т.д. стандартного раствора цинка, добавляют последовательно 0,1-0,2 мл 5% раствора уротропина (нейтрализуют до pH 4,5-5,0), 3 мл ацетатного буферного раствора, 1 мл 0,5% раствора желатина и 1,3 мл 20% раствора роданистого аммония. Раствор хорошо перемешивают, добавляют 2,5 мл 0,02% раствора роданина С и доводят дистиллированной водой до метки (тщательно перемешивают).

Через 25 минут раствор фотометрируют в кювете с толщиной слоя 50 мм и светофильтром N 9 ( $\lambda = 630$  нм) относительно холостой пробы (смесь реагентов).

Калибровочный график строят в пределах концентраций от 0,5 до 2 мкг/мл в координатах оптическая плотность - содержание цинка в растворе мкг/мл (или мг/л).

#### Фотометрическое определение цинка в водной вытяжке

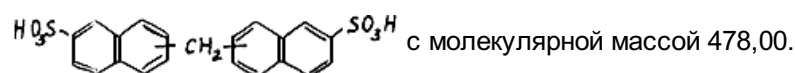
В мерную колбу, вместимостью 25 мл переносят 2-10 мл вытяжки и последовательно прибавляют 0,1-0,2 мл уротропина (до pH 4,5-5,0) 3 мл ацетатного буферного раствора, 1 мл 0,5% раствора желатина и 1,3 мл 20% раствора роданистого аммония. Раствор осторожно хорошо перемешивают, добавляют 2,5 мл 0,02% раствора роданина С и доводят до метки водой. Тщательно перемешивают. Через 25 мин фотометрируют на колориметре ФЭК-56 в кювете с толщиной слоя 50 мм с красным светофильтром N 9 ( $\lambda = 630$  нм) относительно раствора холостой пробы (с раствором холостой пробы поступают также как и с исследуемым раствором).

Содержание цинка в растворе определяют по калибровочному графику и пересчитывают на весь объем полученной вытяжки.

Предел обнаружения 0,30 мг/л.

#### 6.3. Спектрофотометрическое определение диспергатора НФ

Диспергатор НФ - аморфный порошок светло-коричневого цвета, продукт конденсации нафталин - 2 сульфокислоты с формальдегидом.



Диспергатор НФ хорошо растворим в воде.

#### Ход определения

Диспергатор НФ определяют в водной вытяжке спектрофотометрически в УФ - области спектра.

На спектрофотометре снимают спектр поглощения водной вытяжки в кювете из кварцевого стекла с толщиной слоя 1 см в области длин от 220 до 235 нм. Если прибор не регистрирующий, то замеры делают через каждые 2 нм. Наличие максимума поглощения при длине волны  $\lambda=227$  нм указывает на присутствие диспергатора НФ в вытяжке (в случае присутствия в вытяжке ДФГ, оба вещества определяются в области длин волн 220-235 нм).

#### 6.4. Газохроматографические методики

##### 6.4.1. Методика определения акрилонитрила в вытяжках из резин

#### Принцип метода

Метод [7] заключается в термостатировании 10 см<sup>3</sup> водной, солевой или уксуснокислой вытяжки из пищевой (или другой) резины в стеклянной герметично закрытой емкости до установления равновесия между жидкой и газовой фазами с последующим газохроматографическим анализом паровой фазы.

Предел обнаружения 0,03 мг/л.

#### Реактивы и аппаратура

##### 1. Акрилонитрил по ГОСТ 11097-73\*.

\* Действует ГОСТ 11097-86. - Примечание "КОДЕКС".

##### 2. Стандартные растворы акрилонитрила в воде.

##### 3. Сжатые газы: азот особой чистоты или гелий, водород, воздух.

##### 4. Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

##### 5. Шприц медицинский типа "Рекорд", емкостью 5 мл.

##### 6. Ультратермостат.

7. Слянки\*, вместимостью 40 мл, закрывающиеся навинчивающейся крышкой, в которой просверлено отверстие для взятия пробы шприцем. Для уплотнения в крышку вставляется прокладка из инертной термостойкой резины. Снизу резиновой прокладки помещается тефлоновая пленка для предотвращения процессов сорбции-деструкции между резиной и исследуемой пробой.

\* На практике можно использовать аптечные слянки, емкостью 40 мл.

#### Условия термостатирования:

- объем (масса) пробы	- 10 мл (10 г)
- температура	- 92 °С
- время, мин	- 15
- объем анализируемого пара, см <sup>3</sup>	- 5

#### Условия хроматографирования

Колонка металлическая или стеклянная (3 м x 3 мм), заполненная полиэтиленгликоль адипинатом (ПЭГА) (10%), нанесенным на сферохром (0,20-0,25 мм)\*

\* В НИИРе используется стеклянная колонка (2,4 м x 4 мм), заполненная карбоваксом 20М (15%), нанесенная на хроматон N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм).

Температура колонки	- 110 °С
испарителя	- 200 °С
Скорость потока, см <sup>3</sup> /мин:	

газа носителя	- 30
водорода	- 30
воздуха	- 300
Приготовление стандартных растворов акрилонитрила в воде и построение калибровочного графика	

В мерную колбу, вместимостью 25 мл, вносят 10-15 мл дистиллированной воды, взвешивают с точностью до 0,0002 г. После добавления 1-2 капель акрилонитрила, колбу взвешивают вновь и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Для построения градуировочного графика готовят стандартные растворы с концентрацией акрилонитрила 0,03; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 мг/л.

В склянку, вместимостью 40 мл, вносят 10 мл (10 г) модельного\* раствора и плотно завинчивают крышкой, снабженной резиновой и тефлоновой прокладками. Склянку помещают в ультратермостат и выдерживают в течение 15 мин при 92 °С. Отбирают 5 мл паровоздушной смеси заранее подогретым шприцем "Рекорд" (для этого в промежутках между анализами шприц кладут на ультратермостат) и хроматографируют. Перед отбором каждой исследуемой пробы шприц трехкратно промывают анализируемым паром внутри склянки. Отобрав пробу пара, необходимо ее сразу же ввести в испаритель хроматографа, не допуская конденсации пара на стенках шприца.

\* Уксуснокислые растворы перед анализом нейтрализуют до pH=7.

Строят график зависимости площади пика ( $S$ , мм<sup>2</sup>) от концентрации раствора ( $C$ , мг/л)  $S = f(C)$ .

#### Ход определения

Отбирают пипеткой 10 мл водной, солевой или уксуснокислой\* вытяжки, переносят в склянку вместимостью 40 мл, плотно завинчивают крышку. Затем анализ проводят так же, как при построении калибровочного графика. Концентрацию акрилонитрила определяют по градуировочному графику.

\* Уксуснокислые растворы перед анализом нейтрализуют до pH=7.

Важнейшим условием успешного применения паровоздушного ГХ метода анализа является строгое соблюдение тождественности условий термостатирования, дозирования проб и всех параметров хроматографирования при калибровке и анализе вытяжек.

#### 6.4.2. Методика определения стирола

##### Принцип метода

Метод [7] заключается в термостатировании 10 мл модельного раствора, 10 г пищевого продукта в стеклянной герметично закрытой емкости с последующим газохроматографическим анализом паровой фазы. Метод пригоден для определения стирола в водных, солевых и уксуснокислых вытяжках, в пищевых продуктах: молоке, простокваше, твороге, плавленном сыре, сахарном песке, сухарях.

Предел обнаружения: в водных и солевых вытяжках - 0,001 мг/л; в уксуснокислых - 0,002 мг/л; в пищевых продуктах: молоке, плавленном сыре - 0,003 мг/л; в сахарном песке и сухарях - 0,004 мг/л; в твороге и простокваше - 0,008 мг/л.

Относительная ошибка определения не превышает 10%.

##### Реактивы и аппаратура

1. Стирол по ГОСТ 10003-81\* (свежеперегнаный).

\* Действует ГОСТ 10003-90. - Примечание "КОДЕКС".

2. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-72, перегнаный.

3. Основной стандартный раствор стирола в этаноле.

Для его приготовления в пикнометр, вместимостью 25 мл, вносят 10-15 мл перегнанного этанола и

взвешивают с точностью до 0,0002 г. После добавления 10-12 капель стирола пикнометр вновь взвешивают и доводят объем раствора до метки этанолом.

Концентрацию вещества в растворе находят путем деления разности взвешиваний на объем пикнометра.

4. Рабочие стандартные растворы стирола готовят соответствующим разбавлением основного раствора дистиллированной водой.

5. Сжатые газы: азот (гелий), водород, воздух.

6. Газовый хроматограф с детектором ионизации в пламени.

7. Шприц медицинский типа "Рекорд" емкостью 5 мл и микрошприц МШ-1.

8. Ультратермостат.

9. Слянки вместимостью 40 мл, закрывающиеся навинчивающейся крышкой, в которой просверлено отверстие для взятия проб шприцем. Для уплотнения в крышку вставляется прокладка из инертной термостойкой резины на основе силиконового каучука марки СКТ или др.

Резиновая прокладка накрывается снизу тефлоновой пленкой для предотвращения процессов сорбции-десорбции между резиной и испытуемой пробой и улучшения "фона".

#### Условия термостатирования

- Объем (масса) пробы - 10 мл (10 г)
- Температура, °С - 92
- Соотношение объемов жидкой и паровой фаз в герметичной емкости ( $V_{ж} : V_{п}$ ) равно - 1:3
- Объем анализируемого пара, см<sup>3</sup> - 5

#### Условия хроматографирования

Колонка металлическая (3 м x 3 мм), заполненная 15% полиэтиленгликольадипината на динохроме Н.

- Температура колонки - 110 °С
- испарителя - 150 °С
- Скорость потока, см<sup>3</sup>/мин:
  - газа-носителя - 30
  - водорода - 30
  - воздуха - 300

Чувствительность по шкале регистратора 10<sup>-11</sup> А

#### Построение градуировочного графика

В склянку, вместимостью 40 мл, вносят 10 мл (10 г) модельного раствора пищевого продукта и плотно завинчивают ее крышкой, снабженной резиновой и тефлоновой прокладками.

Микрошприцем МШ-1 путем прокалывания прокладок последовательно вводят в склянку рабочий раствор стирола в таком объеме, чтобы его содержание составляло от 0,001 до 0,05 мг/л.

Уксуснокислые растворы предварительно нейтрализуют сухим углекислым натрием до pH=7. Перед дозированием каждого нового раствора микрошприц многократно промывают им.

Слянку помещают в ультратермостат и выдерживают в течение 15 мин при 92 °С. Отбирают 5 мл паровоздушной смеси заранее подогретым шприцем типа "Рекорд" (для этого в промежутках между анализами шприц кладут на ультратермостат) и хроматографируют. Перед отбором каждой последующей пробы шприц трехкратно промывают анализируемым паром внутри склянки. Отобрав пробу пара, необходимо ее сразу же ввести в испаритель хроматографа, не допуская конденсации пара на стенках шприца.



Строят график зависимости площади пика ( $S$ , мм<sup>2</sup>) от концентрации стирола ( $C$ , мг/л)  $S = f(C)$ .

#### Ход определения

Отбирают пипеткой 10 мл водной, солевой или уксуснокислой\* вытяжки, переносят в склянку вместимостью 40 мл, плотно завинчивают крышку. Затем анализ проводят так же, как при построении калибровочного графика.

\* Уксуснокислые растворы перед анализом нейтрализует до pH=7.

Концентрацию стирола определяет по калибровочному графику. Важнейшим условием успешного применения ГХ метода анализа является строгое соблюдение тождественности условий термостатирования, дозирования проб и всех параметров хроматографирования при калибровке прибора и анализа вытяжек.

Расход этилового спирта: для приготовления стандартного раствора - 0,03 л.

#### 6.4.3. Методика определения диоктилфталата и дибутилфталата в вытяжках из резин

##### Принцип метода

Метод заключается в экстрагировании водной вытяжки гептаном, упаривании экстракта досуха, растворении в этиловом спирте с последующим газохроматографированием (газохроматографическим анализом).

##### Реактивы и аппаратура

1. Диоктилфталат по МРТУ 6-09-851-63.
2. Дибутилфталат по ГОСТ 8728-77\*.

\* Действует ГОСТ 8728-88, здесь и далее по тексту. - Примечание "КОДЕКС".

3. Хроматограф газовый с детектором ионизации в пламени.

4. Сжатые газы:

- азот по ГОСТ 9293-74

- водород по ГОСТ 3022-80

- воздух по ГОСТ 11882-73

5. Микрошприц МШ-10

6. Делительные воронки, вместимостью 100 мл.

7. Фарфоровый тигель, вместимостью 20-25 мл.

8. Гептан по ГОСТ 25828-83.

##### Ход анализа

25 мл вытяжки экстрагируют 2 раза 10 мл гептана. Объединенные экстракты упаривают досуха под тягой в фарфоровом тигле. В фарфоровый тигель с полученным сухим остатком экстракта добавляют 0,1 мл этилового спирта, тщательно перемешивают. Микрошприцем отбирают 2-3 мкл раствора и хроматографируют.

##### Условия хроматографирования

Колонка стеклянная (0,8 м x 3 мм)

Сорбент: 5% SE-30\* на хроматоне NAW -ДМCS (0,16-0,20 мм)

\* Возможно использование и других неподвижных фаз (карбовакс 20-М, полиэтиленгликольадипинат и т.д.)

Температура колонки - 220 °С

Температура испарителя - 250 °С

Скорость потока см<sup>3</sup>/мин:

газа-носителя - 30  
водорода - 30  
воздуха - 300

Для количественного определения ДОФ и ДБФ используют метод внешнего стандарта. Этот метод заключается в хроматографировании 2-3 мкл раствора ДОФ или ДБФ с точно известной концентрацией.

Рассчитывают содержание определяемого вещества в вытяжке относительно стандарта.

Пример расчета:

Находим по хроматограмме площади пика определяемого вещества  $S$  (мм<sup>2</sup>) и внешнего стандарта -  $S_1$  (мм<sup>2</sup>). Затем рассчитывают количество анализируемого вещества в пробе.

$$X = \frac{\alpha \cdot S}{S_1} \text{ (мг)},$$

где:  $X$  - количество определяемого вещества в пробе (мг);

$\alpha$  - количество стандартного вещества (мг).

Затем определяем содержание вещества во всем анализируемом объеме (количество вытяжки взятое для анализа).

$$X = \frac{X \cdot V_{об}}{V_{ш}} \text{ (мг)},$$

где:  $X$  - количество определяемого вещества в пробе (мг);

$V_{об}$  - 0,1 мл спирта, взятого для растворения сухого остатка в тигле;

$V_{ш}$  - объем пробы введенной в хроматограф (мл).

Затем пересчитываем содержание пластификатора на 1 л вытяжки.

## 7. ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ЖИРОВ, НАХОДИВШИХСЯ В КОНТАКТЕ С РЕЗИНАМИ

Основным показателем, характеризующим жиры, является кислотное число. Оно зависит от качества жиров, способа их получения и хранения. При окислительных процессах, проходящих в жирах, кислотное число может изменяться.

Повышение кислотного числа свидетельствует о миграции химических агентов из резины после контакта их с жирами.

### 7.1. Определение кислотного числа

Необходимые реактивы

1. Диэтиловый эфир (серный) по ГОСТ 2.2300-76.

2. Спирт этиловый по ГОСТ 18300-72.
3. Кали едкое по ГОСТ 24363-80, 0,1 н водный раствор.
4. Нейтральная смесь: диэтиловый эфир и этиловый спирт в соотношении 2:1.
5. Натр едкий по ГОСТ 4328-77, 0,1 н водный раствор.

Для нейтрализации смеси приливают по каплям 0,1 н раствор едкого кали или раствор едкого натра до получения едва заметной окраски по фенолфталеину.

#### Ход определения

К навеске подсолнечного масла 3-5 г, профильтрованного через бумажный фильтр, приливают 50 мл нейтральной смеси. Полученный раствор при постоянном перемешивании быстро титруют 0,1Н раствором едкого кали или едкого натра до слабо розовой окраски, устойчивой в течение 30 сек.

Кислотное число рассчитывают по формуле:

$$K.Ч. = \frac{5,611 \cdot V \cdot K}{P}$$

где:  $V$  - объем 0,1Н раствора едкого кали или едкого натра, израсходованного на титрование, в мл;

$K$  - поправка к титру 0,1Н раствора едкого кали или едкого натра;

$P$  - навеска испытуемого масла в г;

5,611 - постоянный множитель, независимо от применяемой щелочи.

Кислотное число не должно изменяться по сравнению с холостой пробой на величину большую, чем расхождение между 2 параллельными определениями. Допускаемые расхождения между 2 параллельными не должны превышать 0,1 мг при использовании нерафинированного масла и 0,06 мг при использовании рафинированного масла.

Расход этилового спирта: на одно определение - 0,017 л.

### ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 3351-74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности.
2. Ахрем А.А., Кузнецова А.И. Тонкослойная хроматография. - М.: Наука, 1964.
3. Кибардин С.А., Марков К.А. Тонкослойная хроматография в органической химии. - М.: Химия, 1978.
4. Березкин В.Г., Бочков А.С. Количественная тонкослойная хроматография. - М.: Наука, 1980.
5. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. - М.: Мир, 1981. -2 т.
6. Клисенко М.А., Лебедева Т.А., Юркова З.Ф. Химический анализ микроколичества ядохимикатов. - М., 1972.
7. Методические рекомендации по определению вредных веществ, выделяющихся из полимерных материалов в воду, модельные среды и пищевые продукты. - Л., 1981.

## **СПИСОК ингредиентов, разрешенных для изготовления резин, контактирующих с пищевыми продуктами**

Разработан: Отделом гигиены питания Главного Санэпидуправления Минздрава СССР, ВНИИ гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс, НИИ резиновых и латексных изделий

### **КАУЧУКИ И ИНГРЕДИЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РЕЗИН, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ**

#### 1. Каучуки и латексы

##### 1.1. Каучуки, имеющие разрешение МЗ СССР.

1.1.1. Каучук синтетический изопреновый СКИ-ЗП, время контакта не более 1 часа при температуре 40 °С, ТУ 38.103244-81; СКИ-ЗНТП, стабилизированный ионолом, время контакта не более 1 часа, ТУ 38.103244-81.

1.1.2. Каучук синтетический бутадиеновый СКДЛР 1,2, ТУ 38.40307-81.

1.1.3. Каучук синтетический изопреновый СКИ-5 НТП.

1.1.4. Каучук синтетический бутадиеннитрильный СКН-26АМП с П-23.

##### 1.2. Каучуки, применяемые в резинах, разрешенных МЗ СССР.

1.2.1. Натуральный каучук, смокед-шитс, светлый креп. Инструкция МНХП СССР по приемке, хранению и испытанию импортного натурального каучука для заводов резиновой промышленности от 21.02.83.

1.2.2. Бутилкаучук БК-2045М ТУ 38.003169-79.

1.2.3. Каучук синтетический натрийбутадиеновый (СКБ-30рщ, СКБ-35рщ, СКБ-40рщ, СКБ-55брщ) ТУ 38.103452-79.

1.2.4. Каучук синтетический бутадиеннитрильный СКН-26, СКН-26М, СКН-18 и СКН-18М, СКН-40, ГОСТ 7738-79Е, СКН-26МП с П-23, ТУ 38.103264-80.

1.2.5. Каучук синтетический термостойкий (винилсиликоновый) СКТВ и СКТВ-1, ОСТ 38.03-10-78.

1.2.6. Этилен-пропиленовый каучук СКЭП и этилен-пропиленовый каучук с этилиденнорборненом СКЭПТ-Э, ТУ 38.403237-80.

#### 1.3. Латексы

1.3.1. Натуральный центрифугированный латекс, невулканизованный. Импортный.

1.3.2. Натуральный латекс, вулканизованный. Импортный.

1.3.3. Латекс бутилкаучука. ТУ 38.103224-80.

1.3.4. Латекс бутадиенстирольный БС-50, ГОСТ 15080-77.

#### 2. Ингредиенты

##### 2.1. Вулканизирующие агенты

2.1.1. Сера ГОСТ 127-76.

2.1.2. Перекись бензоила ГОСТ 14888-78.

2.1.3. Перекись 2,4-дихлорбензоила ГОСТ 14888-78.

2.1.4. Перекись диизопропилбензола (дикумила), ТУ 38.40230-80.

2.1.5. Дитиодиморфолин (диморфолиндисульфид, дисульфид М), ТУ 6-14-321-79.

Импортный (сульфозан Р).

2.2. Ускорители вулканизации

2.2.1. Вулкацит -п-экстра-Н (этилфенилдитиокарбамат цинка, карбамат ЭФЦ, ЭФК-цинка). Импортный.

Hermat ZEDK (ЧССР), Woberit

Р экстра-Н (ГДР).

2.2.2. Гуанид Д (дифенилгуанидин), ГОСТ 40-80.

2.2.3. Тиурам Д (тетраметилтиурамдисульфид), ГОСТ 740-76.

2.2.4. Тиурам ЭФ (дифенилдиэтилтиурамдисульфид), ТУ 6-14-22-213-82 (разрешен письмом МЗ СССР N 123-9/619-7 от 13.06.79).

2.2.5. Сульфенамид Ц (N-циклогексил-2-бензтиазолил-сульфенамид), ТУ 6-14-868-81.

Сантокур импортный.

2.2.6. 2-меркаптобензтиазол (2-МБТ, каптакс), ГОСТ 739-74.

2.2.7. 2,2' -добензтиазолилдисульфид (тиазол 2МБС, альтакс), ГОСТ 7087-75.

2.2.8. Мочевина (карбомид) ГОСТ 2081-75\*.

---

\* Действует ГОСТ 2081-92. - Примечание "КОДЕКС".

2.2.9. Диэтилдитиокарбамат цинка (этилцимат) ТУ 6-14-809-77.

2.3. Активаторы ускорителей.

2.3.1. Оксид магния, ГОСТ 4526-75.

2.3.2. Стеарат натрия, ТУ 6.09-8-70.

2.3.3. Стеарат кальция, ТУ 609-4233-76.

2.3.4. Белила цинковые сухие (оксид цинка), ГОСТ 202-84, Марка П-1.

2.3.5. Белила цинковые сухие, муфельные, марка М-1, ГОСТ 5.161-63.

2.3.6. Стеарат цинка, ТУ 6-09-4262-76, ТУ 6-09-4473-77.

2.3.7. Триэтиноламин ТУ 6-02-916-79.

2.4. Противостарители

2.4.1. Агидол-1 (ионол) (2,6-дитретбутил-4-метилфенол), ГОСТ 10894-76.

2.4.2. Агидол-2 (2,2'-метилден-бис (4-метил-6-трет-бутилфенол) (НГ-2246), ТУ 38.101617-80.

2.4.3. Антиоксидант П-23 (2,4,6-три-трет-бутилфенол), ТУ 6-14-26-77.

2.4.4. Неозон Д или Нафтам-2 (фенил-β-нафтиламин), ГОСТ 39-79.

2.4.5. Агидол-40 (2,4,6-три (3', 5'-дитретбутил-4-окси-бензил) мезитилен), ТУ 38.103217-73.

2.4.6. САО-6 - импортный (2,2'-тио-бис-(6-трет-бутил-4-метил-фенол)).

2.5. Наполнители

2.5.1. Сажа белая (тонкодисперсная двуокись кремния):

а) БС-30; БС-50; БС-100; БС-120; ГОСТ 18307-78;

б) БС-150, ТУ 6-18-187-74;

в) Аэросил, ГОСТ 14922-77;

г) У-333, ТУ 6-18-184-74.

2.5.2. Мел природный обогащенный, ГОСТ 12085-73\*.

---

\* Действует ГОСТ 12085-88. - Примечание "КОДЕКС".

Мел химически осажденный, ГОСТ 8253-79.

Мел природный технический дисперсный МТД-1, ТУ 21-РСФСР-763/79.

2.5.3. Каолин обогащенный для резинотехнических и пластмассовых изделий, искусственных кож и тканей, ГОСТ 19608-84.

Каолин обогащенный для парфюмерной промышленности, ГОСТ 21258-76.

2.5.4. Двуокись титана пигментная, ГОСТ 9808-75\*.

---

\* Действует ГОСТ 9808-84. - Примечание "КОДЕКС".

2.5.5. Актинап, ТУ 38.10380-81.

2.5.6. Кальция окись, ГОСТ 8677-76.

2.5.7. Углекислый кальций, ГОСТ 4530-76.

2.5.8. Силикат кальция, ТУ 38.103309-75.

2.5.9. Магния окись, ГОСТ 4526-75.

2.5.10. Магнезия жженая техническая, ГОСТ 844-79.

2.5.11. Тальк молотый из руд Оютского месторождения, марки А-1, ТУ 21-25-217-78.

Тальк молотый для производства резиновых изделий и пластмасс, ГОСТ 19729-74.

Тальк корейский (разрешен письмом МЗ СССР N 123-14/1974-7 от 15.12.78).

2.5.12. Литопон, "Литопон сухой", ГОСТ 907-72.

2.5.13. Барий серноокислый, ГОСТ 3158-75.

Барий серноокислый для баритирования бумаг, ГОСТ 5694-77.

2.5.14. Углерод технический для производства резины, ГОСТ 7885-77\*.

---

\* Действует ГОСТ 7885-86. - Примечание "КОДЕКС".

ДГ-100 канальный активный (к 354).

ПГМ-33Н - печной полуактивный (П-701).

ПМ-30В\* - печной полуактивный (П-705).

---

\* Вводятся в резины только в комплексе с углеродом ДГ-100 и ПМ-75 и не более 50% от общего количества вводимого техуглерода.

ПМ-50 - печной среднеактивный (П-514).

ПМ-75 - печной активный (П-324).

ПМ-15 - печной малоактивный (П-803).

2.5.15. Углерод технический ПМ-40Н (П-702) производства Туймазинского завода, ТУ 38.11528-77.

2.5.16. Углерод технический ПМО-101Н (П243-0), ТУ 38.415106-82.

2.6. Мягчители и пластификаторы

2.6.1. Стеарин, "Кислота стеариновая техническая", ГОСТ 6484-64\*.

---

\* Действует ГОСТ 6484-96. - Примечание "КОДЕКС".

2.6.2. Олеиновая кислота, "Кислота олеиновая техническая", ГОСТ 7580-55\*.

---

\* Действуют ГОСТ 7580-91, ГОСТ 29039-91. - Примечание "КОДЕКС".

2.6.3. Воск природный.

2.6.4. Диоктилсебацат, ГОСТ 8728-77, "Пластификаторы".

2.6.5. Диоктилфталат, ГОСТ 8728-77, "Пластификаторы".

2.6.6. Фригит, ТУ 38.103292-80.

2.6.7. Вазелиновое масло медицинское, ГОСТ 3164-78.

2.6.8. Парафин марки П-1, П-2, ГОСТ 23683-79\*.

---

\* Действует ГОСТ 23683-89. - Примечание "КОДЕКС".

2.6.9. Канифоль сосновая, ГОСТ 19113-84.

Канифоль талловая, ГОСТ 14201-83.

2.6.10. Масло индустриальное И-8А, ГОСТ 20799-75\*.

---

\* Действует ГОСТ 20799-88. - Примечание "КОДЕКС".

2.6.11. Фактис темный, ТУ 38.106257-79.

2.6.12. Низкомолекулярный полиэтилен (продукт побочный производства ПЭВД), ТУ 6051837-82.

2.6.13. Льняное масло, импортное.

2.6.14. Церезин марки И-80, ГОСТ 2488-79.

2.6.15. Нетоксол, ТУ 38.101999-84.

2.6.16. Атактический полипропилен, ТУ 6-05-1902-81.

2.7. Антискорчинги

2.7.1. Бензойная кислота, ГОСТ 10521-78.

2.7.2. Янтарная кислота, ГОСТ 6341-75.

2.7.3. Щавелевая кислота, ГОСТ 5873-68.

2.7.4. Молочная кислота, ГОСТ 490-79.

"Кислота молочная пищевая"

2.7.5. Себациновая кислота, ГОСТ 15582-70.

2.8. Порообразователи

2.8.1. Уксусная кислота, ГОСТ 6968-76.

"Кислота уксусная лесохимическая".

2.8.2. Аммоний углекислый, ГОСТ 3770-75.

Аммоний углекислый пищевой, ГОСТ 18916-73.

Соли углеаммонийные, ГОСТ 9325-79.

2.8.3. Натрий кислый двууглекислый (бикарбонат), ГОСТ 2156-76.

2.8.4. Азодикарбонамид (порофор ЧХЗ-21), ТУ 6-03-408-80.

2.9. Красители

2.9.1. Ультрамарин, марка УС, ОСТ 6-10-404-77.

2.9.2. Пигмент голубой фталоцианиновый (органический краситель), ГОСТ 6220-76.

2.9.3. Лак рубиновый СК (органический краситель), ГОСТ 7436-74.

2.9.4. Прямой оранжевый светопрочный 2Ж, ГОСТ 19102-73 "Красители органические".

2.9.5. Пигмент красный железноокисный марки К, ТУ 6-10-1618-77.

2.9.6. Пигмент желтый светопрочный 23, ГОСТ 22699-77.

2.10. Противоадгезины

2.10.1. Глицерин дистиллированный высшего сорта, ГОСТ 6824-76\*.

---

\* Действует ГОСТ 6824-96. - Примечание "КОДЕКС".

2.11. Специфические ингредиенты латексных смесей.

2.11.1. Поверхностно-активные вещества (эмульгаторы, диспергаторы, стабилизаторы).

2.11.1.1. Диспергатор НФ, лейканол (натриевая соль динафтилметилсульфокислоты), ГОСТ 6848-79.

2.11.1.2. Эмульвин - импортный.

2.11.1.3. Триполифосфат, ГОСТ 13493-77 Е.

---

\* Действует ГОСТ 13493-86. - Примечание "КОДЕКС".

2.11.1.4. Алкилсульфонат натрия марки Е-30, импортный.

2.11.1.5. Продукт ОП-7, ОП-10, ГОСТ 8433-81.

2.11.1.6. Полиэтиленгликоль, ТУ 6-14-826-78.



2.11.1.7. Жидкость полиметилсилоксановая ПМС-300, ПМС-400, ГОСТ 13032-77.

2.11.1.8. Аммиак водный технический, ГОСТ 9-77\*.

\* Действует ГОСТ 9-92. - Примечание "КОДЕКС".

2.11.1.9. Гидрат окиси калия технический, ГОСТ 9285-78.

2.11.2. Загустители.

2.11.2.1. Казеин технический (кислотный, сычужный), ГОСТ 17626-81.

2.11.2.2. Карбоксиметилцеллюлоза, ОСТ 6-05-386-80.

2.11.2.3. Акриловая эмульсия АК-216-48, ТУ 6-01-2-614-81.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

**Перечень веществ, которые необходимо определять в модельных средах в зависимости от рецептуры резин, и допустимые количества миграции (ДКМ)**

NN пп	Наименование ингредиентов резины	Определяемое химическое вещество	ДКМ мг/л
1	2	3	4
1.	Каучуки СКН различных марок (бутадиеннитрильный)	Нитрил акриловой кислоты	0,02
2.	Тиурам Д	а) тетраметилтиурамдисульфид	0,03 - совместно для тиурама и цимата
		б) диметилдитиокарбамат цинка	
3.	Этилцимат	Диэтилдитиокарбамат цинка	0,03
4.	Тиурам ЭФ	а) диэтилдифенилдитиокарбамат цинка	1,0
		б) диэтилдифенилтиурамдисульфид	1,0
		в) моноэтиланилин	0,5
5.	Вулкацит-П-экстра-Н	а) диэтилдифенилдитиокарбамат цинка	1,0
		б) моноэтиланилин	0,5
6.	Дифенилгуанидин	Дифенилгуанидин	0,15
7.	Сульфенамид Ц	а) циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид	0,15
		б) 2-меркаптобензтиазол	0,15
8.	Каптакс	2-меркаптобензтиазол	0,15
9.	Альтакс	2-меркаптобензтиазол	0,15
10.	Дитиодиморфолин	Дитиодиморфолин	0,50
11.	Перекись дикумила	Ацетофенон	0,1
12.	Неозон Д	N-фенил-β-нафтиламин	0,2
13.	Ионол (П-21)	2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол	0,5
14.	Противостаритель П-23	2,4,6-три-третбутилфенол	0,5
15.	Белила цинковые	Ионы цинка	1,0*
16.	Барий сернокислый	Ионы бария	0,1
17.	Литопон (смесь равных количеств сернокислого бария и сернистого цинка)	Ионы цинка	1,0*
18.	Диоктилфталат	Диоктилфталат	2,0
19.	Поверхностно-активное вещество ОП-10		0,1

\* Для резин на основе СКН (с тиурамом Д) ДКМ 0,50 мг/л.

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3

## ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Органолептическому исследованию подвергаются модельные среды (пищевые продукты), определяют наличие мути, осадка, постороннего запаха, вкуса, привкуса. Используются следующие модельные растворы: кипяченая питьевая вода (для всех пищевых продуктов с влажностью выше 15%); лимонная кислота -

- 1% раствор (для кислых продуктов); поваренная соль -

- 0,2% раствор (для солевых продуктов) - экстрагирование проводится в 5% растворе, который перед проведением дегустации доводится до 0,2%; этиловый спирт (для алкогольных напитков) - экстрагирование проводится в 20% и 50% растворах, которые перед проведением дегустации доводятся до 10%.

2. В дегустации участвуют лица (не менее пяти), которые могут четко различать запах, вкус и привкус в образцах.

3. Отбор дегустаторов проводится на основании их способности определять вкус следующих водных растворов в концентрации г на 100 мл:

Сладкий	сахароза	0,8
Соленый	хлористый натрий	0,25
Кислый	лимонная кислота	0,03
	или винная	0,018
Горький	кофеин	0,004
	или хинин (хлоргидрат)	0,0002
ЗАПАХ:	уксусная кислота	0,09%
	хлороформ	0,05%
	водный раствор этилацетата	0,007%

Для дегустации считаются пригодными лица, определяющие указанные эталоны.

4. Вытяжки готовят, соблюдая условия, изложенные в таблице 3.1. Изделия помещают в модельную среду, находящуюся в стеклянном сосуде с притертой пробкой или плотно закрывающейся стеклянной пластинкой. Поверхность образца должна со всех сторон соприкоснуться с жидкостью. При исследовании напорных рукавов армированных шлангов, контейнеров для воды, соков, вина (прорезиненных с одной стороны) раствор заливают внутрь (если возможно).

5. Запах и его интенсивность определяют сразу же после окончания соответствующей экспозиции во всех вытяжках из исследуемого образца при комнатной температуре и температурах, предусмотренных условиями моделирования, путем закрытой дегустации, исключая обмен мнениями между дегустаторами методом "расширенного треугольника".

6. Для исследования запаха и привкуса вытяжек в четыре колбы с притертыми пробками вместимостью по 100 мл вносят: в три колбы по 50 мл контрольной пробы, а в одну - 50 мл исследуемой пробы. Предварительно каждому дегустатору предлагают открыто ознакомиться с запахом контрольного раствора. Для этого одну из трех колбочек с контрольным раствором тщательно взбалтывают, открывают пробку и предлагают слегка втянуть в нос воздух из колбы у самого горла. После этого проводят закрытую дегустацию растворов оставшихся трех колбочек, чтобы выявить наличие запаха исследуемой пробы. Для определения привкуса набирают в рот 10-15 мл заведомо известной контрольной пробы, держат во рту несколько секунд, а затем сплевывают. Точно также поступают с остальными растворами.

7. Каждый дегустатор заносит результаты исследования в индивидуальную дегустационную карту (приложение 4) и подписывает ее. Из полученных от каждого дегустатора результатов определения интенсивности запаха выводят среднее арифметическое значение, выраженное целым числом.

8. Характер запаха выражают описательно, например, фенольный, ароматический, посторонний неопределенный и т.д.

9. Вкус и привкус определяют только в модельных растворах из исследуемого изделия при комнатной температуре и при температуре около 40 °С по сравнению с контролем методом закрытой дегустации аналогично определению запаха.

10. Привкус характеризуется словами: горьковатый, щиплющий, нефтепродуктов, посторонний неопределенный и т.д. Интенсивность привкуса выражают словами: слабый привкус, ясно выраженный, сильный.

11. Мутность вытяжек характеризуют описательно: слабая опалесценция, заметная опалесценция, слабая муть, сильная муть.

12. 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.

13. При оценке "заметные" и "сильные" нарушения органолептических изменений вытяжек образец признается непригодным для использования в пищевой промышленности. Запах и привкус выражаются в баллах (таблица 2). При оценке образца выше 2,0 баллов материал не допускается для указанных целей.

Таблица 2

Критерии степени органолептических изменений вытяжек

Интенсивность в баллах	Степень изменений	Определение изменений
0	Запах, привкус отсутствует	Различия не обнаружены ни одним дегустатором
1	Слабый запах или привкус	Различия заметны и установлены 50% дегустаторов
2	Различия между опытными и контрольными образцами незначительны Заметный запах или привкус	Различия, легко определяемые всеми дегустаторами
3	Сильный запах или привкус	Изменения явно заметные и вызывают отрицательный отзыв

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

### Образец дегустационной карты

Фамилия, имя, отчество \_\_\_\_\_

Дата проведения анализа \_\_\_\_\_

NN растворов, не отличающихся от контрольного \_\_\_\_\_

по запаху \_\_\_\_\_ по привкусу \_\_\_\_\_

1. Характер запаха исследуемого раствора (фенольный, ароматический, посторонний, неопределенный и т.д.).
2. Характер привкуса исследуемого раствора (горьковатый, щиплющий, нефтепродуктов, посторонний, неопределенный).
3. Интенсивность запаха и привкуса исследуемых растворов в баллах.

NN растворов	Запах в баллах	Привкус в баллах
--------------	----------------	------------------

1.		
2.		
3.		

Подпись \_\_\_\_\_

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

### ОБОСНОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ПРОВЕДЕНИЯ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ ВЫТЯЖЕК ИЗ ЛАТЕКСНЫХ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ ПАСТ

В отличие от резиновых прокладок уплотнительные пасты практически не имеют контакта с содержимым консервных банок (см. рис.1). На рис.1 приведен увеличенный в 20 раз распил закаточного шва с помощью теневого проектора. Как видно из рис.1, контакт пленки с пищевыми продуктами практически отсутствует. Он может произойти только в случае значительного нарушения геометрии закаточного шва, например, при ударе банки и ее деформации, причем в этом случае содержимое банки до места контакта с пленкой уплотнительной пасты должно пройти по лабиринту путь от точки А до точки Б. Как видно, в этом случае контакт пленки пасты с содержимым банки может происходить только по поверхности шириной "ε". Если допустить, что нарушение геометрии шва происходит по всей длине окружности верхнего и нижнего швов банки (что практически не может произойти), то общая поверхность возможного контакта будет равна удвоенной площади кругового кольца шириной "ε", т.е.

$$S_{\text{общ.}} = 2\pi\varepsilon(d_n + \varepsilon) \quad (1)$$

где:  $S_{\text{общ.}}$  - общая поверхность максимально возможного контакта;

$d_n$  - внутренний диаметр кольца пасты;

$\varepsilon$  - ширина кольца пасты в закаточном шве.

Узел закаточного шва консервной банки (увеличение 1:20)

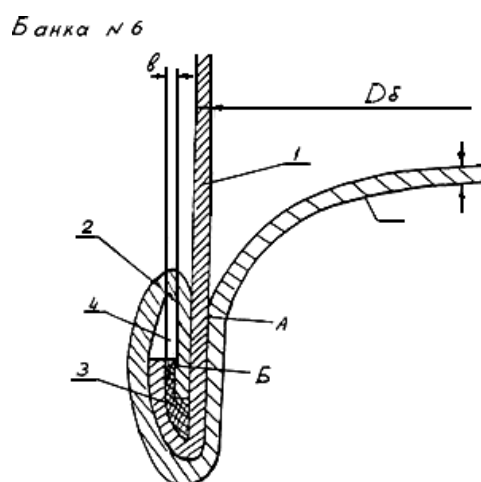


Рис.1

- 1 - корпус банки металл
- 2 - доньшко
- 3 - уплотнительная паста
- 4 - промежуток между 1 и 2
- 5 - содержимое банки

В свою очередь, как это видно из рис.1

$$d_n = D_b + a \quad (2)$$

где:  $D_b$  - наружный диаметр банки;

$a$  - толщина крышки банки.

Из отношений (1) и (2), получаем:

$$S_{\text{общ.}} = 2\pi e(D_b + a + e) \quad (3)$$

Согласно ГОСТ 5981-82\*, наружный диаметр банок N 6  $D_b = 87$  мм, согласно ГОСТ 15580-70, толщина крышки  $a = 0,22$  мм.

\* Действует ГОСТ 5981-88, здесь и далее по тексту. - Примечание "КОДЕКС".

Ширина кольца банок N 6 по данным, полученным при анализе распилов с помощью теневого проектора, равна 0,1 мм. Подставив эти значения в выражение (3), получаем:

$$S_{\text{общ.}} = 2\pi \cdot 0,1(87 + 0,22 + 0,1) = 54,8 \text{ мм}^2 = 0,55 \text{ см}^2$$

Поскольку объем банок N 6, согласно ГОСТ 5981-82, равен 270 мл, соотношение между общей поверхностью возможного контакта пленки пасты в закатанном шве и объемом содержимого банки будет равно:

$$0,55 : 270 = 1 : 500$$

Так как при закатке банок нельзя полностью исключить случайного контакта содержимого банок с пленкой пасты, принято решение контролировать пленки пасты на содержание в них характерных для каждой данной рецептуры пасты микропримесей. Контроль должен производиться в соответствии с условиями приготовления вытяжек, приведенными в таблице\* и по методикам настоящей инструкции.

\* Таблица составлена на основании данных, приведенных в "Методических указаниях" по гигиенической оценке лакированной консервной тары, утвержденной Минздравом СССР.

Таблица

Рекомендуемые модельные среды и условия приготовления вытяжек

NN пп	Пищевые продукты	Модельные среды	Отношение общей поверхности образцов (см <sup>2</sup> ) к объему модельной среды (мл)	Температура настаивания °С	Время настаивания, мин

1.	Рыбные, мясные и овощные продукты	Дистиллированная вода	1:500	120	90
		0,5% раствор уксусной кислоты, содержащий 2% хлористого натрия	то же	то же	то же
2.	Соки, маринады	Дистиллированная вода	1:500	120	20
		0,5% раствор уксусной кислоты, содержащий 2% хлористого натрия	то же	то же	то же
3.	Молочные продукты	Дистиллированная вода	1:500	120	50
		0,3% раствор молочной кислоты	то же	то же	то же
4.	Безалкогольные напитки	Дистиллированная вода	1:500	120	60
		0,5% раствор лимонной кислоты, содержащий 3% раствор этилового спирта	то же	то же	то же

### ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ГИГИЕНИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Из пасты исследуемой рецептуры пленочные образцы готовят следующим образом.

Профильрованную через марлю навеску пасты 6-8 г выливают струйкой равномерно по всей ширине горизонтально расположенной фторопластовой пластины размером приблизительно 320x20 см<sup>2</sup> ближе к одному из краев. После этого фторопластовую пластину ставят вертикально таким образом, чтобы полоска нанесенной пасты оказалась вверх. Пластины удерживают в вертикальном положении в течение времени, необходимого для полного растекания пасты по ее поверхности. После этого пластину устанавливают в горизонтальное положение и высушивают пасту в течение не менее 5 часов при комнатной температуре. Если в рецептуру пасты входят вулканизирующие агенты, то после высушивания пластину с пастой устанавливают в термошкаф и дополнительно термообработывают в течение времени, необходимого для вулканизации по техническим условиям на пасту.

После высушивания или термообработки пленку снимают с фторопластовой пластины и вырезают из нее образцы размером 1 см<sup>2</sup>. Для гигиенической оценки каждой рецептуры уплотнительной пасты готовят 6 образцов.

### ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ МОЙКА ОБРАЗЦОВ

Перед приготовлением вытяжки образцы пленок из уплотнительной пасты промывают проточной водой комнатной температуры в течение 2-3 мин и ополаскивают дистиллированной водой.

#### Приготовление вытяжек из образцов

Выбор модельных сред и условия приготовления вытяжек осуществляется в соответствии с таблицей.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫТЯЖЕК

Органолептические исследования\* вытяжек проводят согласно п.3 и приложений 3 и 4.

\* Проводятся учреждениями гигиенического профиля.

Санитарно-химический контроль вытяжек проводят на содержание в них ускорителей вулканизации, эмульгатора, диспергатора и ионов металлов по методикам, представленным в настоящей инструкции.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

### Форма бланка проведенного химического анализа

Анализ N

от "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 198 г.

по санитарно-химическому контролю резины  
 марки \_\_\_\_\_, предназначенной для \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ по разрешению МЗ СССР N \_\_\_\_\_

Образец \_\_\_\_\_  
 (пластина, изделие)

Дата поступления \_\_\_\_\_

Режим вулканизации \_\_\_\_\_

Условия эксплуатации изделий:  
 Температура эксплуатации, °С \_\_\_\_\_

Соотношение поверхности резины к объему рабочей среды в течение 1 часа \_\_\_\_\_

Давление, МПа \_\_\_\_\_

Особые условия обработки изделия перед эксплуатацией \_\_\_\_\_

Результаты санитарно-химического контроля

Модельная среда	Условия приготовления вытяжек			Содержание компонентов, мг/л		
	см <sup>2</sup>	T °С		Экспозиция, час	каптакс	тиурам
	мл	заливания	настаивания			

Заключение: приведенные показатели (не) соответствуют ДКМ  
 Анализ проведен т. \_\_\_\_\_ по инструкции N \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_ (сотрудник)  
 Зав. лаб. \_\_\_\_\_

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

**Перечень резин, разрешенных Главным санитарно-эпидемиологическим управлением Министерства Здравоохранения СССР для контакта с пищевыми продуктами**

NN пп	Шифр резины	Рецептура резин	Разрешение МЗ СССР	Примечание
1	2	3	4	5
1.	52-510	1. Резины общего назначения - для производства деталей, прокладок, используемых в молочной, безалкогольной, винодельческой, маслостойкой, жировой, консервной промышленности для прокладок к бочкам для соленых и маринованных овощей и грибов. На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - вулканит ПЭН; мягчитель - диоктилфталат	N 123-11/2257-7 24.12.75	Контакт кратковременный (до 1 часа)
2.	52-519	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - вулканит ПЭН; мягчитель - диоктилфталат	N 123-11/2257-7 24.12.75	Контакт кратковременный (до 1 часа)
3.	52-469	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; мягчитель - диоктилфталат	N 123-14/1700-7 02.06.75	
4.	52-470	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; мягчитель - диоктилфталат	N 123-14/1700-7 02.06.75	

5.	52-107	На основе каучука натурального НК; ускорители - вулканит ПЭН, сульфенамид Ц; мягчитель - масло вазелиновое	N 123-11/578-7 13.05.77	
6.	52-690Б	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - вулканит ПЭН; мягчитель - диоктилфталат	N 123-11-438-7 04.05.77	
7.	52-1116	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М; ускоритель - сульфенамид Ц, тиурам; мягчитель - диоктилфталат	N 31-ПО/8023 09.09.83 ВНИИМТ	
8.	52-1117	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М; ускорители - сульфенамид Ц, тиурам; мягчитель - диоктилфталат	N 31-ПО/8023 от 09.09.83 ВНИИМТ	
9.	52-563	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М с П-23; ускоритель - тиурам; мягчитель - диоктилфталат	N 123-9/352-7 13.03.79	
10.	52-498	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - масло вазелиновое	N 123-11/1852-7 25.12.74	
11.	52-509	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М с П-23; ускоритель - вулканит ПЭН; мягчитель - диоктилфталат	N 123-14/1276-7 25.04.75	Контакт кратковременный (до 1 часа)
12.	52-436	2. Резины, применяемые в безалкогольной промышленности На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26 или СКН-26М с П-23; ускоритель - вулканит ПЭН, мягчители - диоктилфталат или фригит	N 123-11/559-7 10.04.74	
13.	52-446	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26 или СКН-26М с П-23; ускоритель - вулканит ПЭН; мягчители - диоктилфталат и фригит	N 123-11/559-7 10.04.74	
14.	52-498	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - вазелиновое масло	N 123-11/1852-7 25.12.74	
15.	52-401	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - вулканит ПЭН; мягчитель - диоктилфталат	N 123-14/2465-7 03.09.75	
16.	52-448	На основе каучука синтетического этиленпропиленового СКЭПТ-Э и бутилкаучука БК; ускорители - вулканит ПЭН, тиурам; мягчитель - стеарин	N 123-14/1276-7 29.04.75	Контакт не свыше 1 часа при температуре не выше 20 °С
17.	52-511	На основе каучука синтетического этиленпропиленового СКЭПТ-Э и бутилкаучука БК; ускорители - вулканит ПЭН, тиурам; мягчитель - стеарин	N 123-14/1276-7 29.04.75	Контакт не свыше 1 часа при температуре не выше 20 °С
18.	52-499	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - вазелиновое масло	N 123-14/849-7 09.03.76	
19.	52-500	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - стеарин	N 123-14/849-7 09.03.76	
20.	52-500Б	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - вазелиновое масло	N 123-14/849-7 09.03.76	
21.	52-499-1	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - вазелиновое масло	N 123-14/849-7 09.03.76	



22.	52-549	На основе каучука натурального НК и синтетического изопренового СКИ-3С; ускорители - вулканит ПэН, сульфенамид Ц; мягчитель - стеарин	N 123-14/89-7 24.02.76	Контакт кратковременный (не более 1 часа)
23.	52-552	На основе каучука натурального НК и синтетического изопренового СКИ-3С; ускорители - вулкацит ПэН, тиурам; мягчитель - вазелиновое масло	N 123-14/89-7 24.02.76	Контакт кратковременный (не более 1 часа)
24.	52-428Б	На основе каучука натурального НК; ускорители - вулкацит ПэН, сульфенамид Ц; мягчители - стеарин	N 123-14/89-7 24.02.76	Контакт кратковременный (не более 1 часа)
25.	52-686	На основе каучука синтетического бутадиенитрильного СКН-26; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчители - диоктилфталат, фригит	N 123-11/438-7 04.05.77	Контакт кратковременный (до 1 часа)
26.	52-687	На основе каучука синтетического бутадиенитрильного СКН-26; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчители - диоктилфталат, фригит	N 123-11/438-7 04.05.77	Контакт кратковременный (до 1 часа)
27.	52-687Б	На основе каучука синтетического бутадиенитрильного СКН-26; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчители - диоктилфталат, фригит	N 123-11/438-7 04.05.77	Контакт кратковременный (до 1 часа)
28.	52-688	На основе каучука синтетического бутадиенитрильного СКН-26; ускоритель - тиурам; мягчители - диоктилфталат, фригит	N 123-11/438-7 04.05.77	Контакт кратковременный (до 1 часа)
29.	52-689	На основе каучука синтетического бутадиенитрильного СКВ-26МП; ускоритель - тиурам, мягчители - диоктилфталат, фригит	N 123-11/438-7 04.05.77	Контакт кратковременный (до 1 часа)
30.	52-530	На основе каучука синтетического бутадиенитрильного СКН-26МП; ускоритель - тиурам ЭФ; мягчитель - диоктилфталат	N 123-14/452-7 13.05.77	
31.	52-112	На основе каучука натурального НК; ускорители - вулкацит ПэН, тиурам; мягчитель - масло И8-А	N 123-11/699-7 26.07.78	
32.	52-108	На основе натурального НК; ускорители - тиурам, вулкацит ПэН; мягчитель - масло вазелиновое	N	
33.	6а-3	На основе каучука синтетического бутадиенитрильного СКН-26М; ускорители - тиурам, сульфенамид Ц; мягчитель - стеарин	N 183-14/510-7 08.02.74	Контакт кратковременный
34.	52-428	На основе каучука натурального НК, ускорители - судьфенамид Ц, вулкацит ПэН; мягчители - стеарин	N 123-14/1842-7 16.07.74	При условии обязательной гигиенической обработки
35.	ПП-217	На основе каучука синтетического этиленпропиленового СКЭПТ-Э; ускорители - вулкацит ПэН; мягчитель - стеарин	N 123-14/2354 17.07.74	
36.	52-517	На основе каучука синтетического бутадиенитрильного СКН-26; ускорители - тиурам, вулкацит ПэН; мягчитель - фригит	N 123-11/2257-7 24.12.75	Контакт кратковременный (до 1 часа)
37.	52-435	3. Резины, применяемые в винодельческой промышленности На основе бутилкаучука НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - стеарин	N 126-14/4218-3 26.12.73	Контакт не свыше 10 мин при температуре до 40 °С
38.	52-437	На основе бутилкаучука БК; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчитель - стеарин	N 126-14/4218-3 26.12.73	Контакт не свыше 10 мин при температуре до 40 °С

39.	52-478	На основе каучука натурального НК; ускоритель - дифенилгуанидин; мягчители - фригит, олеиновая кислота	N 123-11/1568-7 11.11.74	Контакт не свыше 1 часа при температуре не более 20 °С
40.	52-436	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26 или СКН-26М с П-23; ускорители - вулказит ПЭН, мягчители - диоктилфталат или фригит	N 123-11/559-7 10.04.74	
41.	ПП-217	На основе каучука синтетического этиленпропиленового СКЭПТ-Э; ускорители - вулказит ПЭН; мягчитель - стеарин	N 123-14/2354 17.07.74	
42.	52-448	На основе каучука синтетического этиленпропиленового СКЭПТ-Э и бутилкаучука БК; ускорители - вулказит ПЭН, тиурам; мягчитель - стеарин	N 123-14/1276-7 29.04.75	Контакт не свыше 1 часа при температуре не более 20 °С
43.	52-499	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - вазелиновое масло	N 123-14/849-7 09.03.76	
44.	52-428Б	На основе каучука натурального НК; ускорители - вулказит ПЭН, сульфенамид Ц; мягчитель - стеарин	N 123-14/89-7 02.02.76	Контакт кратковременный (до 1 часа)
45.	52-446	На основании каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26 и СКН-26М с П-23; ускоритель - вулказит ПЭН, мягчители - диоктилфталат и фригит	N 123-11/559-7 10.04.74	
46.	52-428	На основе каучука натурального НК; ускоритель - вулказит ПЭН, сульфенамид Ц; мягчитель - стеарин	N 123-14/1842-7 16.07.74	
4. Резины, применяемые для изготовления прокладок и крышек для консервирования				
47.	52-499	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам; мягчитель - вазелиновое масло	N 123-14/849-7 09.03.76	
48.	52-428	На основе каучука натурального НК; ускорители - вулказит ПЭН, сульфенамид Ц; мягчитель - стеарин	N 126-11/1636-3 12.10.73	При условии обязательной гигиенической обработки
49.	52-498	На основе каучука натурального НК; ускорители - тиурам; мягчитель - масло вазелиновое	N 123-11/636-3 12.10.73	
50.	52-111	На основе каучука натурального НК (светлый креп 75%), СКД-ЛР (в растворе бензина 25%); ускорители - тиурам, вулказит ПЭН; мягчители - масло И8-А, стеарин	N 123-9/434-7 14.05.80	
51.	ПЦ-7	На основе каучука синтетического бутадиенового СКД-ЛР; ускоритель - сульфенамид Ц; мягчители - масло вазелиновое, стеарин	N 123-9/69-7 04.02.81	
52.	52-507a	На основе каучука натурального НК; ускорители - вулказит ПЭН; мягчители - вазелиновое масло	N 123-14/848 09.03.76	
5. Резины для деталей, контактирующих с молоком				
53.	6a-1	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М с П-23; ускорители - тиурам, сульфенамид Ц; мягчители - дибутилфталат, фригит	N 123-5/197-3 19.06.68	
54.	52-433	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М; ускорители - вулказит ПЭН, сульфенамид Ц; мягчители - диоктилфталат, фригит	N 123-14/881-7 21.07.75	

55.	52-446	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М или СКН-26 ускоритель - вулкацит ПэН; мягчители - диоктилфталат, фригит	N 123-12/1154-7 14.08.79	Дополнительная обработка
56.	52-782	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26ПМ с П-23; ускорители - тиурам, сульфенамид Ц; мягчители - диоктилфталат, фригит	N 123-12/200-7 21.02.80	
6. Резины, предназначенные для изготовления деталей, контактирующих с продуктами питания при повышенных температурах (прокладок к кастрюлям скороваркам, соковаркам; термосам)				
57.	ИРП-1338	На основе каучука синтетического силоксанового СКТВ	N 126-14/768-3 10.06.71	
58.	ИРП-1344	На основе каучука синтетического силоксанового СКТВ	N 126-14/768-3 10.06.71	
59.	52-517	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускорители - тиурам, вулкацит ПэН; мягчитель - стеарин	N 123-11/2257-7 24.12.75	Кратковременный контакт (до 1 часа)
60.	6а-2	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускоритель - тиурам; мягчитель - дибутилфталат	N 123-12/1829-7 28.12.82	При условии обязательной гигиенической обработки
61.	52-448	На основе каучука синтетического этиленпропиленового СКЭПТ-Э и бутилкаучука; ускорители - тиурам, вулкацит ПэН; мягчители - стеарин	N 126-14/2845-3 01.11.72	
62.	52-439	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26 с П-23; ускорители - вулкацит ПэН; мягчитель - диоктилфталат	N 126-14/4219-3 26.12.73	
63.	52-444	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26М; ускоритель - тиурам, мягчители - диоктилфталат или фригит	N 123-12/1829-7 28.12.82	При условии обязательной гигиенической обработки
64.	С-482	На основе каучука синтетического силиконового СКТВ	N 123-14/2100-7 24.06.74	При условии обязательной гигиенической обработки
65.	52-446	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26 или СКН-26МП или СКН-26МП с П-23; ускоритель - вулкацит ПэН; мягчители -диоктилфталат, фригит	N 123-11/559-7 10.04.74	При условии обязательной гигиенической обработки
66.	ВР-1 (51-3050)	На основе каучука синтетического бутадиенстирильного СКН-26М; ускорители - тиурам, сульфенамид Ц; мягчитель - стеарин	N 123-12/1829-7 28.12.82	При условии обязательной гигиенической обработки
67.	52-518	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускорители - тиурам, вулкацит П-экстра-Н; мягчитель - стеарин	N 123-11/559-7 10.04.74	
7. Резины, предназначенные для деталей комплектующих оборудование пищевой промышленности				
68.	5П-768	На основе изопренового каучука СКИ-3; ускоритель - сульфенамид Ц; мягчитель - стеарин	N 126-11/1092-3 11.08.72	
			N 123-11/2236-7 23.03.75	
			N 31-4556 10.11.83	Контакт не свыше одних суток при температуре не выше 100 °С

69.	5П-769	На основе изопренового каучука СКИ-3; ускоритель - сульфенамид Ц; мягчитель - стеарин	N 31/4556 10.11.83	Контакт не свыше одних суток при температуре не выше 100 °С
70.	5П-811	На основе изопренового каучука СКИ-3; ускоритель - сульфенамид Ц; мягчитель - стеарин	N 31/4556 10.11.83	Контакт не свыше одних суток при температуре не выше 100 °С
71.	5П-815	На основе изопренового каучука СКИ-3; ускоритель - сульфенамид Ц; мягчитель - стеарин	N 31/4556 10.11.83	Контакт не свыше одних суток при температуре не выше 100 °С
72.	5П-3126	На основе синтетического каучука бутадиеннитрильного СКН-26; ускорители - сульфенамид Ц, тиурам; мягчитель - диоктилфталат	N 10/847 29.03.85	При условии предварительной обработки кипячением в воде
73.	ПС-05 (5П-3326)	На основе синтетического каучука бутадиеннитрильного СКН-40М; ускоритель - сульфенамид Ц; мягчители - диоктилфталат и низкомолекулярный полиэтилен	N 123-12/2054 20.01.86	Контакт с молоком и растительным маслом, продуктами консервирования
74.	5Щ-1185	На основе синтетического силоксанового каучука СКТВ-1; мягчитель - стабилизатор СМ-2	N 31/4418 25.10.83	
75.	5Щ-1231	На основе синтетического силоксанового каучука СКТВ-1; мягчитель - стабилизатор СМ-2	N 31/4418 25.10.83	
76.	ПС-23 (5П-2028)	На основе синтетического каучука бутадиеннитрильного СКН-40М; ускоритель - сульфенамид Ц, мягчители - диоктилфталат и низкомолекулярный полиэтилен	N 123-12/2054-7 20.01.86	
77.	ПС-04 (5П-1981)	На основе этиленпропиленового каучука СКЭП; вулканизующий агент - пероксимон Г-40	N 123-12/2054-7 20.01.86	Контакт с молоком

### ПЕРЕЧЕНЬ

резин, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, которые необходимо дополнительно пересмотреть и согласовать с МЗ СССР

1	2	3	4	5
		1. Резины общего назначения - для производства деталей и прокладок, используемых в молочной, безалкогольной, винодельческой, пивоваренной, жировой, консервной промышленности, для колец к стеклянным консервным банкам, для прокладок к бочкам для соленых и маринованных овощей и грибов		
1.	ИР-39с	На основе бутилкаучука; ускорители - тиурам, вулкацит ПэН, сера; мягчители - вазелиновое масло	N 126-14/1824-3 29.10.66	ГСЭУ МЗ СССР
2.	ИР-79	На основе бутилкаучука; ускорители - тиурам, вулкацит ПэН, сера; мягчители - стеарин	N 126-14/1824-3 29.10.66	
3.	ИР-23а	На основе бутилкаучука; ускорители - вулкацит ПэН, тиурам, сера; мягчитель - вазелиновое масло	N 126-14/1824-3 29.10.66	
		2. Резины, применяемые в безалкогольной промышленности		
4.	ИР-108	На основе бутилкаучука; ускорители - тиурам, вулкацит ПэН, сера; мягчитель - вазелиновое масло	N 08с/Б-7-438 25.02.84	
5.	Рецепт 1	На основе каучука синтетического натрий-бутадиенового; ускорители - сера, дифенилгуанидин; мягчители - масло вазелиновое, стеарин	N 08с/Б-7-1937 03.09.64	
6.	ИР-91	На основе каучука бутадиенстирольного СКС-50; ускорители - тиурам, сера, дифенилгуанидин; мягчители - вазелиновое масло, стеарин	N 08сЗБ-7-1465 11.01.64	
7.	ИР-34	На основе каучука натурального НК; ускорители - тиурам, сера; мягчители - вазелиновое масло, стеарин	N 126-14/1824-3 29.10.66	
8.	И-33	На основе каучука натурального НК; ускоритель - тиурам, сера; мягчители - вазелиновое масло, стеарин	N 126-14/1824-3 29.10.66	

9.	ИР-107	На основе каучука синтетического натрий-бутадиенового; ускорители - тиурам, вулкацит ПЭН, сера; мягчитель - стеарин	N 08а/Б-7-438 25.02.64
10.	ИР-92	На основе бутилкаучука; ускорители - тиурам, вулкацит ПЭН, сера; мягчители - вазелиновое масло, стеарин	N 08а/Б7-1465 11.01.64
3. Резины, применяемые в винодельческой промышленности			
11.	Рецепт 294-3	На основе каучука синтетического натрий-бутадиенового СКБ пищевого; ускорители - сера, дифенилгуанидин; мягчители - вазелиновое масло, стеарин	N 81с/Б-7-73324 22.10.63
12.	278-3-4	На основе каучука синтетического натрий-бутадиенового СКБ пищевого; ускорители - тиурам, сера; мягчители - вазелиновое масло	N 123-9/150 20.10.64
13.	ИР-22а	На основе каучука натурального НК и синтетического натрий-бутадиенового СКБ; мягчители - вазелиновое масло, стеарин; ускорители - тиурам, сера	N 126-14/1824-3 23.10.66
14.	1833	На основе каучука натурального НК; ускорители - тиурам, сера; мягчители - вазелиновое масло, стеарин, парафин	N 126-14/823-3 29.10.66
4. Резины, применяемые в консервной промышленности			
15.	N 3	На основе каучука синтетического натрий-бутадиенового СКБ; ускорители - тиурам, сера; мягчители - вазелиновое масло, стеарин	N 08а/Б-7-3055 17.04.63
16.	КБ-3	На основе каучука синтетического натрий-бутадиенового СКБ; ускорители - тиурам, сера; мягчители - вазелиновое масло, стеарин	N 09с/Б-7-1443 22.06.64
17.	За-20	На основе каучука бутадиенового СКБ-30рц; ускорители - сера, тиурам; мягчители - масло вазелиновое, стеарин	N 123-11/199-7 26.07.78
18.	N 4	На основе каучука синтетического натрий-бутадиенового	N 08а/Б-7-271 2.04.64
19.	Б-22	На основе натурального каучука НК и натрий-бутадиенового каучука СКБ	N 126-14/2610-3 19.12.73
5. Резины для деталей к оборудованию жировой промышленности			
20.	ИР-60	На основе бутилкаучука БК; ускорители - тиурам, вулкацит ПЭН, сера; мягчители - стеарин, парафин	N 08а/Б-7-2182 25.12.62
21.	ИР-61	На основе бутилкаучука БК; ускорители - тиурам, вулкацит ПЭН; сера; мягчители - стеарин, парафин	N 08с/Б-7-2182 25.12.62
22.	ИР-120	На основе каучука синтетического бутадиеннитрильного СКН-26; ускорители - тиурам, сера; мягчители - стеарин	N 08с/Б-7-1569 3.09.64
6. Резины, предназначенные для изготовления деталей, контактирующих с продуктами питания при повышенных температурах			
23.	1746-5с	На основе каучука натурального НК; ускорители - тиурам, сера; мягчитель - вазелиновое масло	N 123-29 11.03.64
24.	191-3	На основе каучука натурального НК; ускорители - сера, дифенилгуанидин; мягчитель - вазелиновое масло	N 123-7/32 11.05.62
25.	ИР-23	На основе бутилкаучука БК; ускорители - вулкацит ПЭН, тиурам, сера; мягчитель - вазелиновое масло, стеарин	N 08с/Б-7-430 11.03.61
26.	ИР-236-4	На основе бутилкаучука БК; ускорители - тиурам, сера; мягчители - вазелиновое масло, стеарин	N 08с/Б-7-403 2.04.64
27.	294-3	На основе натрий-бутадиенового СКБ и натурального каучука НК	N 08с/Б-7-73324 22.10.63
28.	Кз-224	На основе натурального НК и натрий-бутадиенового каучука СКБ	N 126-14/2707-3 14.01.69

Текст документа сверен по:  
/ Минздрав СССР; Главное

санитарно-эпидемиологическое управление;  
Миннефтехимпром СССР. -  
М.: ПМБ ЦНИИТЭнефтехима , 1988