

HALINA MAZUR

## OZNACZANIE NIEKTÓRYCH STABILIZATORÓW POLICHLORKU WINYLU W PRZEDMIOTACH UŻYTKU Z TWORZYW SZTUCZNYCH I BADANIE STOPNIA MIGRACJI TYCH ZWIĄZKÓW DO ŻYWNOSCI — ZE SZCZEGÓLNYM UWZGLĘDNIENIEM STABILIZATORÓW CYNOORGANICZNYCH

### CZĘŚĆ I. WYKRYWANIE STABILIZATORÓW DWUBUTYLO- I DWUOKTYLOCYNOORGANICZNYCH ORAZ BADANIE ICH MIGRACJI DO PŁYNÓW MODELOWYCH

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku PZH w Warszawie  
Kierownik: prof. dr M. Nikonorow

*Zastosowano metodę chromatografii cienkowarstwowej do wykrywania i odróżniania związków dwubutylo- i dwuoktylocyanoorganicznych. Ekstrakcja polichlorku winylu płynami modelowymi wykazała migrację tych związków z tworzywa.*

Wśród substancji pomocniczych, stosowanych w czasie produkcji i przerobu polichlorku winylu, duże znaczenie posiadają stabilizatory. Polichlorek winylu w normalnych temperaturach nie jest odporny na działanie światła i powietrza, a w temperaturze podwyższonej rozkłada się nawet bez udziału tych dwóch elementów. Wydziela się wówczas chlorowódor, tworzywo zmienia barwę, traci przezroczystość i elastyczność, staje się kruche. Dlatego też w procesie przetwórstwa i formowania polichlorku winylu niezbędny jest dodatek stabilizatorów, które mają na celu zarówno ochronę tworzywa przed rozkładem termicznym, jak też zabezpieczenie przed niekorzystnym wpływem światła i powietrza w czasie użytkowania wyrobów.

Uznane od dawna za praktycznie nietoksyczne związki wapnia, magnezu i sodu są słabymi stabilizatorami, zaś związki ołowiu, kadmu i strontu, posiadające jako stabilizatory z technologicznego punktu widzenia wiele cennych zalet, są niedopuszczalne do stabilizacji polichlorku winylu kontaktującego się z żywnością, ponieważ z wydzielającym się — w procesie depolimeryzacji tworzywa-chlorowodorem tworzą rozpuszczalne sole o dużej toksyczności.

W poszukiwaniu nowych stabilizatorów zainteresowano się w ostatnich latach związkami cynoorganicznymi. Substancje te dodane do tworzywa w ilości do 1,5% wykazują bardzo dobre właściwości hamujące zarówno termiczny rozkład polichlorku winylu, jak i rozkład pod wpływem światła czy powietrza, poza tym umożliwiają wytworzenie folii o bardzo dużej przezroczystości. Zastosowanie tu mają różnorodne związki organiczne czterowartościowej cyny o ogólnym wzorze  $R_2SnAc_2$ , gdzie R jest rodnikiem alkilowym (najczęściej butylowym lub oktylowym), zaś Ac resztą kwasową. Badania na zwierzętach wykazały, że ze wzrostem rod-

\* Dalsze badania nad stabilizatorami cynoorganicznymi są w toku.

nika alkilowego maleje toksyczność tych związków. O ile  $LD_{50}$  przy podawaniu doustnym szczerom dla związków dwubutylocynoorganicznych mieści się w granicach 500—600 mg/kg (reszta kwasowa zawiera siarkę) oraz 800—900 mg/kg (dla związku nie zawierającego siarki), to dla pochodnych dwuoktylocynowych liczby te wynoszą odpowiednio 1 900—2 000 mg/kg i 5 000—6 000 mg/kg [1, 2]. Na tej podstawie Komisja Higienicznej Oceny Tworzyw Sztucznych w Niemieckiej Republice Federalnej do stabilizacji polichlorku winylu kontaktującego się z żywnością dopuściła z tej grupy związków wyłącznie pochodne dwuoktylocynowe [3].

Ponieważ jednak związki dwubutylocynoorganiczne mają zastosowanie do wyrobu szeregu innych przedmiotów użytku z polichlorku winylu, konieczne wydaje się opracowanie metody umożliwiającej odróżnienie obu tych substancji oraz wykrycie ich obecności w badanym tworzywie.

### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań użyto związki dwubutylo- i dwuoktylocynoorganiczne firmy Deutsche Advans Production. Były to preparaty fabryczne konsystencji olejistej, barwy jasnożółtej o nazwach:

- 1) Advastab 17 MO — merkaptyd dwu-n-oktylocynowy
- 2) Advastab 17 MOL — merkaptyd dwu-n-oktylocynowy
- 3) Advastab N 720 — związek dwu-n-oktylocynowy nie zawierający siarki
- 4) Advastab 52 — związek dwubutylocynowy nie zawierający siarki
- 5) Advastab 17 M — merkaptyd dwubutylocynowy.

Powyższe stabilizatory próbowano początkowo analizować stosując metodę chromatografii bibułowej wstępującej (2), jednakże nie udało się uzyskać rozdziału badanych związków. W dalszych próbach zastosowano metodę chromatografii cienkowarstwowej, wykorzystując doświadczenia *Türlera* (4), *Bürgera* (5), *Brauna* (6) oraz *Neuberta* (7). Metodą tą uzyskano pozytywne wyniki.

### I. OPIS METODY

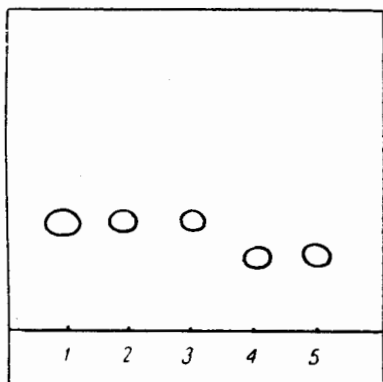
#### A. Pokrywanie płytek

Płytki szklane  $20 \times 20$  cm sporządzone ze szkła kryształowego o równej powierzchni pokrywano żelem krzemionkowym G wg *Stahla* produkcji Mercka lub żelem krzemionkowym 100/200 produkcji angielskiej, przy czym do tego ostatniego dodawano 15% gipsu chirurgicznego szybko schnącego. Oba adsorbenty dawały równie dobre wyniki. 15 g żelu + 2,25 g gipsu (tylko do żelu angielskiego) + 30 ml wody destylowanej wstrząsano przez minutę w zamkniętej kolbie stożkowej, po czym otrzymaną papką pokrywano 4 płytki. Grubość warstwy wynosiła 0,25 mm. Płytki suszono 10 minut na powietrzu, po czym warstwę adsorbenta aktywowano umieszczając płytki w suszarce w temp.  $105^\circ$  na pół godziny. Po wystudzeniu płytki przechowywano w ekssykatorze.

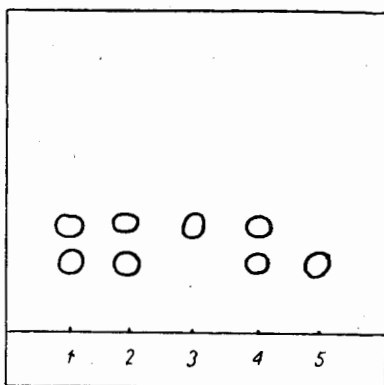
#### B. Rozwijanie i wywoływanie chromatogramów

Jako fazę ruchomą zastosowano eter izopropylowy z dodatkiem 1,5% kwasu octowego lodowatego. Rozpuszczalnikiem tym nasycono komorę chromatograficzną, której ściany wyłożone były bibułą filtracyjną. Na płytkę w odległości 2,5 cm od jej dolnej krawędzi nakładano za pomocą mikropipety rozpuszczone w chloroformie badane wzorce związków cynoorganicznych w ilości od 5 do 20  $\mu\text{g}$ . Odległość pomiędzy punktami startowymi wynosiła 3 cm. Po nakropleniu wzorców chromatogram rozwijano w komorze chromatograficznej w ciągu ok. 15 minut (czas ten był odwrotnie proporcjonalny do temperatury panującej w pomieszczeniu) tak, aby czoło rozpuszczalnika znalazło się na wysokości 10 cm od linii startu. Po wyjęciu chro-

matogramu suszono go około 10 minut w suszarce w temp. 105°, po czym spryskiwano 0,02%-owym roztworem ditizonu w chloroformie. W obecności stabilizatorów cynoorganicznych powstawały kompleksowe związki cyny z ditizonem, dające plamy o intensywnej cynobrowo-czerwonej barwie. Plamy te szybko znikwały, ale przy powtórnym spryskaniu płytki znów się ukazywały. Zastosowana metoda pozwala wykryć 10  $\mu\text{g}$  związku cynoorganicznego. Ryciny 1 i 2 przedstawiają wywołane chromatogramy pięciu badanych związków, nakładanych pojedynczo i grupowo.



Ryc. 1



Ryc. 2

Ryc. 1 i 2. Chromatogramy wywołane 0,02%-owym roztworem ditizonu.

Objaśnienia do ryc. 1. 1 — Advastab 17 MO, 2 — Advastab 17 MOL, 3 — Advastab N 720, 4 — Advastab 17 M, 5 — Advastab 52.

Objaśnienia do ryc. 2. 1 — Advastab 17 MO + Advastab 17 M, 2 — Advastab 17 MO + Advastab N 720 + Advastab 52, 3 — Advastab 17 MOL, 4 — Advastab N 720 + Advastab 52, 5 — Advastab 17 M.

Z rycin widać, że zastosowaną metodą osiąga się bardzo dobry rozdział związków dwubutylocynoorganicznych i dwuoktylocynoorganicznych, przy czym wpływ na odległość plam od linii startu mają w tym układzie wyłącznie grupy alkilowe. Związki o tych samych grupach alkilowych, a różnych resztach kwasowych nie rozdzielają się.

Neubert (7) spryskując rozwinięty chromatogram 2%-owym alkoholowym roztworem kwasu fosfomolibdenowego i susząc go 10 minut w temp. 110° odróżnia stabilizatory typu merkaptydów od związków nie zawierających siarki. Powtórzono jego postępowanie, nie uzyskano jednakże pozytywnych rezultatów. Otrzymane w wypadku obecności merkaptydów niebieskie plamy posuwały się z czołem rozpuszczalnika, były rozmyte i słabo widoczne.

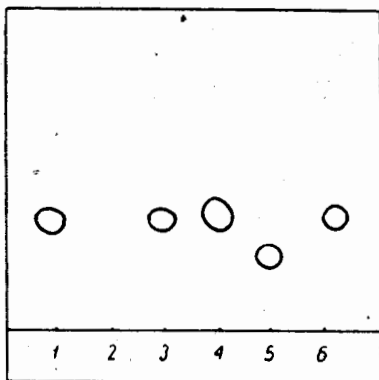
Natomiast jeżeli wzorec stabilizatora cynoorganicznego, zawierającego siarkę, nakropiono na płytkę pokrytą żelazem krzemionkowym lub na bibułę chromatograficzną i bezpośrednio, nie rozwijając chromatogramu, spryskano roztworem kwasu fosfomolibdenowego i wysuszono, wówczas uzyskiwano wyraźne niebieskie plamy. Sposób ten obok opisanej powyżej metody wykrywania i rozdzielania związków dwuoktylo- i dwubutylocynoorganicznych znalazł również zastosowanie w dalszej części pracy.

## II. BADANIE WYCIĄGÓW Z POLICHLORKU WINYLU

Do ekstrakcji prób przedmiotów użytku oraz półproduktów z polichlorku winylu o różnym składzie recepturowym zastosowano następujące płyny modelowe: woda destylowana, 3%-owy kwas octowy, 10%-owy alkohol etylowy, eter etylowy wolny od nadtlenków. Płyny te imitowały środowiska, z którymi badane tworzywo może się stykać w czasie użytkowania, przy czym przyjęte warunki ekstrakcji były ostrzejsze, niż to występuje normalnie.

Próby ekstrahowano w sposób podany w poprzedniej pracy (8). Otrzymane suche pozostałości wyciągów pierwszymi trzema płynami modelowymi rozpuszczano w 1 ml chloroformu, po czym roztwór ten w ilości 0,02 ml nakraplano na płytkę chro-

matograficzną. Z wyciągu eterowego pobierano 0,05 ml i tę ilość rozcieńczano 2 ml chloroformu, po czym 0,02 ml nakładano na płytkę. Każdorazowo obok czterech badanych wyciągów na płytce umieszczano wzorce stabilizatora dwuoktylo- i dwubutylocynoorganicznego (ryc. 3).



Ryc. 3. Próba nr 1. Chromatogram wywołany 0,02%-owym roztworem ditizonu. 1 — wyciąg wodny, 2 — wyciąg kwasem octowym, 3 — wyciąg alkoholem etylowym, 4 — wyciąg eterem etylowym, 5 — Advastab 17 M, 6 — Advastab 17 MO.

Tabela I

Nr próby	Stabilizator cynoorganiczny zadeklarowany w recepturze w %	Wykryto związek dwuoktylocynoorganiczny				Wykryto związek dwubutylocynoorganiczny			
		woda dest.	10% alk. etyl.	3% kw. oct.	eter etyl.	woda dest.	10% alk. etyl.	3% kw. oct.	eter etyl.
1	Adwastab 17 MO 2,0	+	+	-	++*)	-	-	-	-
2	Adwastab 17 M 0,5	-	-	-	++*)	-	-	-	-
3	Estabex S 1,0	-	-	-	-	++*)	++*)	-	++*)
4	Vinor OM-1 1,0	+	+	-	++*)	-	-	-	-
5	Vinor M-1 1,0	-	-	-	-	+	+	-	++*)
6	Henapol 1,0	-	-	-	-	++*)	++*)	-	++*)
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	Adwastab 17 MO 1,5	+	+	-	++*)	-	-	-	-
9	Adwastab 17 MO 1,0	+	+	-	++*)	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	+	+	-	+
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	+	+	-	+
15-24	-	-	-	-	-	-	-	-	-

+ — wykryto.

++ — wykryto, otrzymana plama jest większa od plamy wzorca (10 μg stabilizatora).

\*) — dodatnia reakcja z kwasem fosfomolibdenowym na obecność związków siarki.

Uwaga: Estabex S, Vinor OM-1, Vinor M-1, Henapol są to stabilizatory cynoorganiczne produkcji bliżej nieznanymi firm.

Równoczesne nakładanie na płytkę prób badanych oraz wzorców eliminowało ewentualny wpływ niewielkich wahań grubości warstwy adsorbenta, jak również wpływ zmian temperatury w pomieszczeniu, w którym przeprowadzano badania. Chromatogramy rozwijano i wywoływano metodą opisaną wyżej. Wykonywano również reakcję z kwasem fosfomolibdenowym. Otrzymane wyniki ilustruje tabela I.

Z tabeli I widać, że oba typy związków cynoorganicznych migrują do wyciągów wodnego, alkoholowego i eterowego, przy czym największy stopień migracji obserwuje się w wypadku ekstrakcji eterem etylowym. Wyjątek stanowią próby Nr 15 i 22, w których stwierdzono zwiększoną migrację również do wyciągu wodnego oraz alkoholowego. Z próby Nr 8 zawierającej 0,5% stabilizatora migrował on tylko do wyciągu eterem etylowym. W wyciągu kwasem octowym obecności stabilizatorów cynoorganicznych nie stwierdzono.

### WNIOSKI

1. Zastosowana w pracy metoda chromatografii cienkowarstwowej umożliwia wykrycie stabilizatorów dwubutylo- i dwuoktylocynoorganicznych, jak również pozwala odróżnić od siebie te dwie grupy związków.

2. W wyciągach płynami modelowymi z przedmiotów użytku wykonanych z polichloroku winylu o różnym składzie recepturowym stwierdzono migrację obu typów badanych związków, przy czym największy stopień migracji występuje przy zastosowaniu ekstrakcji tworzywa eterem etylowym. W wyciągach kwasem octowym obecności związków dwubutylo- i dwuoktylocynoorganicznych nie wykryto.

X. Мазур

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИХЛОРИСТОГО ВИНИЛА В ПРЕДМЕТАХ ШИРОКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ИЗ ПЛАСТМАССЫ А ТАКЖЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИГРАЦИИ ЭТИХ СОЕДИНЕНИЙ, УЧИТЫВАЯ ПРЕЖДЕ ВСЕГО ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ

Часть I. Исследование дибутил и диоктил оловоорганических стабилизаторов и миграции этих соединений в модельные растворы

#### Содержание

Для определения и раздела дибутил и диоктил оловоорганических соединений применен был метод хроматографии в тонком слое. Сорбентом был кремнистый жель по Stahl'у фирмы Merck или кремнистый жель 100/200 английской продукции. Подвижной фазой был изопропиловый эфир с добавкой 1,5% уксусной ледяной кислоты. Хроматограммы проявляли опрыскивая 0,02% раствором дитизона в хлороформе. Метод позволяет обнаружить 10 мкг оловоорганического соединения. Пробы предметов широкого применения из полихлористого винила известной рецептуры извлекали дистиллированной водой, 10% спиртом, 3% уксусной кислотой и этиловым эфиром. Вытяжки исследовали на присутствие дибутил и диоктил оловоорганических соединений.

Констатировано миграцию этих соединений в эфир, спирт и воду причем самая большая степень миграции была в эфирных вытяжках. В уксуснокислых вытяжках присутствия этих соединений не обнаружено.

H. Mazur

DETERMINATION OF SELECTED STABILIZATORS OF POLYVINYL CHLORIDE  
IN PLASTIC ARTICLES OF COMMON USE TESTS  
ON MIGRATION RATE WITH SPECIAL REFERENCE  
TO ORGANO-TIN COMPOUNDS

Part. I. Detection of stabilizers dibutylic and dioctylic organo-tin  
and tests on its migration into model solvents

Summary

The thin-layer chromatography method was used for detection and separation of dibutylic and dioctylic organo-tin compounds. Silica gel (Merck) according to Stahl or silica gel 100/200 (of English production) beds were used. The moving phase consisted of isopropyl-ether with 1,5% addition of glacial acetic acid. Chromatograms were developed by spraying with 0,02% solution of ditizon in chloroform. The method enables detection of 10  $\mu\text{g}$  of organo-tin compound.

Samples of articles of common consumption made of polyvinyl chloride of known composition, were extracted with distilled water, 10% ethanol, 3% acetic acid and ethyl ether. Extracts were tested for presence of dibutylic and dioctylic organo-tin compounds.

The migration of those substances into ether, thanol and water was shown. The highest rate of migration took place into ether extracts. No migration of tested substances was stated into acetic acid solution.

PISMIENNIC TWO

1. Klümmer O. R.: *Angew. Chem.*, 1958, 70, 135. — 2. Klümmer O. R., Nebel I. U.: *Arzneim. Forsch.*, 1960, 10, 44. — 3. *Bundesgesundheitsblatt*, 1961, 4, 19, 310. — 4. Türler M., Högl O.: *Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg.*, 1961, 52, 123. — 5. Bürger K.: *Ztschr. Anal. Chem.*, 1963, 192, 280. — 6. Braun B., Kummel H. J.: *Dtsch. Apoth. Ztg.*, 1963, 103, 467. — 7. Neubert G.: *Ztschr. Anal. Chem.*, 1964, 203, 265. — 8. Mazur H., Piekacz H.: *Roczniki PZH*, 1965, 16, 193.

Warszawa 2.VIII.1964 r.