

BARBARA CHOJNICKA

OCENA HIGIENICZNA NIEKTÓRYCH ŻYWIC POLIESTROWYCH, MAJĄCYCH KONTAKT Z ŻYWNOŚCIĄ

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Państwowego Zakładu Higieny
w Warszawie

Kierownik: prof. dr M. Nikonorow

*Opracowano metodykę oznaczania obok siebie śladowych ilości nad-
tlenku cykloheksanonu i styrenu dla potrzeb higienicznej oceny
utwardzonych żywic poliestrowych.*

Tworzywa poliestrowe posiadają wiele korzystnych właściwości fizycznych i chemicznych, jak znaczna twardość, odporność na działanie kwasów i zasad, a także alkoholu i tłuszczów. W postaci folii są one stosunkowo mało przepuszczalne dla gazów.

Z tych względów tworzywo to znajduje coraz większe zastosowanie w przemyśle spożywczym, zarówno jako wykładziny podłogowe w magazynach spożywczych, jak i do bezpośredniego kontaktu z żywnością, stanowiąc powłoki zbiorników na płyny spożywcze, torebki do pakowania żywności, wieczka na słoiki, a nawet do wyrobu opakowań, nadających się do gotowania razem z produktem spożywczym.

Krajowe żywice poliestrowe o nazwie „Polimal” otrzymuje się z bezwodnika maleinowego, ftalowego i glikolu propylenowego. W toku produkcji żywicy rozcieńcza się ją styrenem, który posiada właściwości sieciujące. W procesie utwardzania dodaje się nadtlenek cykloheksanonu, będący inicjatorem reakcji kopolimeryzacji żywicy ze styrenem. Katalizatorem tej reakcji jest naftenian kobaltu.

Przydatność utwardzonych żywic do zastosowania w przemyśle spożywczym zależy przede wszystkim od odpowiedniego przeprowadzenia procesu utwardzania. Właściwie utwardzona żywica nie zawiera dających się wykryć ilości monomeru-styrenu ani nadtlenku cykloheksanonu. Natomiast z nieodpowiednio utwardzonej żywicy mogą przechodzić do stykającej się z nią żywności pewne ilości niezwiązane styrenu oraz nierozłożonego nadtlenku cykloheksanonu.

Obecność tych związków w żywności nie jest obojętna dla ustroju człowieka, toteż wprowadza się ograniczenia zawartości wolnego styrenu i nadtlenku w utwardzonym tworzywie.

Projekt rozporządzenia o żywicach poliestrowych w NRD przewiduje dopuszczalną zawartość nadtlenku najwyżej 0,003%, a styrenu 0,3%, określonych metodami jodometrycznymi w rozdrobnionym tworzywie [1].

Utwardzenie żywic poliestrowych w obecności nadtlenku cykloheksanonu wywołujące reakcję, przebiega w temperaturze pokojowej, jednak poliestry przeznaczone do kontaktu z żywnością powinny być do-

datkowo wygrzewane w podwyższonej temperaturze (80°), ewentualnie traktowane przegrzaną parą wodną.

Uzyskuje się wtedy całkowite utwardzenie, tzn. dalsze wbudowywanie styrenu w cząsteczkę poliestru z jednoczesnym rozkładem nadmiaru nadtlenu.

Kontrola gotowych wyrobów pod względem zawartości wyżej wymienionych związków wymaga odpowiednich metod analitycznych.

Spośród metod oznaczania nadtlenuków należy wymienić przede wszystkim różne modyfikacje metody jodometrycznej [1, 2], a następnie metodę z siarczanem p-fenylenodwuaminy [3] oraz metodę kolorymetryczną z błękitem metylenowym (leukozwiązek), polegającą na utlenieniu leukozwiązku przez nadtlenek z wytworzeniem barwnego produktu [4]. Dość prosta jest metoda spektrofotometryczna [5].

W oparciu o dane piśmiennictwa można uznać, że wykrywalność wszystkich wymienionych wyżej metod jest podobna i wynosi około $0,5 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ z wyjątkiem metody z błękitem metylenowym o wykrywalności $0,1 \text{ mg}/100 \text{ ml}$. Wadą tej ostatniej jest skomplikowana preparatyka leukozwiązku błękitu metylenowego i trudności związane z jego przechowywaniem.

Na podstawie danych piśmiennictwa wybrano spektrofotometryczną metodę podaną przez *Banerjee* i *Budke* [5]. Jest to w zasadzie metoda jodometryczna, polegająca na pomiarze absorpcji światła przez jod wydzielony z jodku potasowego wskutek działania nadtlenu.

Przystosowując tę metodę do oznaczania zawartości aktywnego tlenu w utwardzonych żywicach poliestrowych zastąpiono dwutlenkiem węgla azot, używany do usuwania tlenu powietrza z badanych roztworów.

Eliminuje to konieczność użycia naczynek o skomplikowanym zamknięciu, ze względu na wyższy ciężar właściwy dwutlenku węgla niż powietrza. Ponadto przeciwwskazania związane z kwaśnym charakterem dwutlenku węgla nie dotyczą przypadków, kiedy badane roztwory są silnie kwaśne. W omawianej metodzie roztwór ekstrakcyjny zawiera mieszaninę rozpuszczalników, w której 70% stanowi kwas octowy.

Metody oznaczania styrenu opierają się na zasadach jodometrii, kolorymetrii, spektrofotometrii, polarografii i chromatografii gazowej. Ocena przydatności tych metod dla higienicznej kontroli tworzyw sztucznych dotyczy zastosowań ich do oznaczania styrenu w polistyrenie [6, 7]. Autorzy tych opracowań podają, że metody kolorymetryczna i jodometryczna mogą mieć zastosowanie przy zawartości styrenu powyżej 0,2%, podczas gdy pozostałe metody do oznaczania zawartości styrenu poniżej 0,2%.

Autorzy prac, dotyczących tego tematu nie są zgodni w opiniach co do wybiórczości metody spektrofotometrycznej w nadfiolecie do oznaczania monomeru styrenu. Niektórzy z nich uzyskują wyniki niższe niż metodą jodometryczną [6], inni natomiast podają wyniki, z których część jest wyższa dla metody spektrofotometrycznej [7]. (tabela I).

Za najdokładniejszą i najbardziej wybiórczą uważa się metodę chromatografii gazowej.

We wstępnych badaniach własnych oznaczania styrenu w utwardzonej żywicy poliestrowej uzyskano przy zastosowaniu metody spektrofotometrycznej znacznie wyższe wyniki niż przy oznaczaniu metodą jodometryczną. Wskazywałoby to, że metoda spektrofotometryczna oznaczania styrenu w żywicy poliestrowej nie jest bardziej specyficzna od jodome-

Tabela I

Porównanie wyników otrzymanych dla różnych rodzajów polistyrenu, przy zastosowaniu różnych metod oznaczania (wg *W. Pfab'a* i *D. Noffz'a*) [7]

Nr próby polistyrenu	Zawartość styrenu w %%			
	chromatografia gazowa	Polarografia	Jodometria	Spektrofotometria w UV
I	0,73—0,76	0,85—0,89	1,09	0,78—1,06
II	0,08—0,11	0,22—0,24	0,56—0,57	0,18—0,45
III	0,19—0,23	0,18—0,27	(8,1—8,3)	0,30—0,55
IV	0,16—0,18	0,17—0,19	0,24—0,29	0,17—0,54
V	0,10—0,12	0,14—0,19	0,2—0,5—0,9	1,20—1,26

trycznej. Biorąc to pod uwagę oraz wspomnianą rozbieżność poglądów co do specyficzności metody spektrofotometrycznej w odniesieniu do wyrobów z polistyrenu, jak również ograniczoną jej dostępność związaną z aparaturą pomiarową, dokonano wyboru metody jodometrycznej.

Stwierdzona zależność (zmniejszanie się zawartości styrenu ze wzrostem stopnia utwardzenia żywicy) między czasem i temperaturą jej utwardzania a zawartością styrenu, oznaczanego metodą jodometryczną [1], była dodatkowym czynnikiem decydującym o wyborze metody.

Do oznaczania styrenu w utwardzonych żywicach poliestrowych zastosowano metodykę *Uhdego* i *Woggona* [1]. Zmodyfikowano ją zastępując trudno dostępną i kosztowny rozpuszczalnik, chlorek metylenu, chloroformem. Badania wstępne wykazały możliwość takiej zamiany. Wyniki oznaczania styrenu przy zastosowaniu obu rozpuszczalników są zbliżone (tabela II).

Tabela II

Zestawienie wyników oznaczania styrenu w utwardzonej żywicy poliestrowej przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	Zawartość styrenu *) $\bar{x} \pm t_{0,05} S/n - 1$ %%		
	Próba I	Próba II	Próba III
Chlorek metylenu	0,63 \pm 0,05	0,62 \pm 0,04	0,74 \pm 0,06
Chloroform	0,63 \pm 0,06	0,71 \pm 0,03	0,79 \pm 0,06

*) — średnie z 5-ciu oznaczeń

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Oznaczanie nadtlenu

Roztwory wzorcowe i odczynniki: 1) roztwór wzorcowy „aktywnego tlenu” przygotowano przez rozpuszczenie 0,127 g jodu w 100 ml mieszaniny 2:1 kwasu octowego lodowatego i chloroformu. Następnie pobrano 10 ml tego roztworu i rozcień-

czono mieszaninę do 100 ml, 1 ml tego roztworu zawiera 0,127 mg jodu, co jest równoważnikiem 8,0 μg aktywnego tlenu; 2) mieszanina 2:1 kwasu octowego lodowatego i chloroformu, zawierająca 4% wody; 3) tzw. suchy lód (zestawiony dwutlenek węgla); 4) 50% roztwór jodku potasowego, świeżo przyrządzony.

Aparatura i sprzęt: 1) uniwersalny spektrofotometr Colemana model 14; 2) młynek elektryczny; 3) wstrząsarka mechaniczna; 4) sita o wymiarach oczek 0,75 i 0,3 mm.

METODYKA

Przygotowanie krzywej wzorcowej: odpipetowano 0, 1, 3, 5, 8 i 10 ml roztworu wzorcowego „aktywnego tlenu” do kolb miarowych pojemności 50 ml i uzupełniono do kreski mieszaniną 2:1 kwasu octowego i chloroformu (odczynnik 2).

Z każdego roztworu usuwano tlen powietrza, biorąc dwukrotnie po 3 g rozkruszonego stałego CO_2 i bardzo ostrożnie mieszano, odpowiednio otwierając i zamykając korki szlifowane. Następnie, gdy dwutlenek węgla już całkowicie przeszedł w postać gazową, dodawano po 2 ml świeżo przyrządzonego 50% wodnego roztworu jodku potasowego.

Absorbpcję mierzono przy długości fali światła 415 m μ w spektrofotometrze w warstwie grubości 1 cm, stosując jako odnośnik ślepą próbę, którą sporządzono przez zastosowanie odpowiednich odczynników poza roztworem wzorcowym „aktywnego tlenu”.

Krzywą kalibracji wykreślano, zaznaczając na wykresie punkty, które były średnimi z pięciu oznaczeń jednego poziomu stężenia. Oznaczanie zawartości nadtlenu cykloheksanonu w paście „HCH” oraz badanie wpływu styrenu na wyniki oznaczeń: pasta „HCH” jest handlową nazwą preparatu, który jest używany jako inicjator reakcji w procesie utwardzania żywicy poliestrowej. Preparat ten jest 50% roztworem nadtlenu cykloheksanonu we ftalanie dwubutylovym.

Celem uzyskania danych charakteryzujących precyzję metody spektrofotometrycznej oraz jej przydatności do oznaczeń nadtlenu w obecności styrenu, oznaczono zawartość aktywnego tlenu w próbkach pasty „HCH” bez i w obecności styrenu.

Odważano 0,8333 g pasty „HCH” i rozcieńczano odczynnikiem 2 do 1000 ml. 1 ml tak sporządzonego roztworu zawiera 0,00083 g pasty „HCH”.

Pobrano po 6 ml tego roztworu do 12 kolb miarowych poj. 50 ml. Do 6 z nich dodano po 5 ml 1%-owego roztworu świeżo przedestylowanego styrenu w mieszaninie 2:1 kwasu octowego i chloroformu.

Wszystkie kolby uzupełniono mieszaniną rozpuszczalników do kreski, po czym usunięto tlen powietrza biorąc dwukrotnie 3 g rozkruszonego stałego dwutlenku węgla. Następnie dodano po 2 ml 50%-owego roztworu jodu potasowego. Kolby umieszczano na 1 godzinę w ciemności w lodówce, a następnie oznaczano absorbpcję w spektrofotometrze, wobec ślepej próby.

Podobną serię oznaczeń powtórzono stosując zwiększoną zawartość styrenu, a mianowicie dodawano do sześciu kolb po 5 ml 5%-owego roztworu styrenu.

Uzyskane dane z obydwu serii oznaczeń przedstawiono w tabeli III.

Oznaczanie pozostałości nadtlenu w utwardzonej żywicy poliestrowej.

Jako materiał do oznaczeń posłużyły nienasycone żywice poliestrowe: Polimale 100, 109 i 140 utwardzone w Zakładach Chemicznych „Sarżyna” i w Sp-ni „Start”.

Tworzywo do oznaczeń przygotowano w następujący sposób: ok. 200 g wstęp-

Tabela III

Wyniki oznaczania nadtlenu cykloheksanonu bez i w obecności styrenu

Nr próby	Odważka preparatu nadtlennowego mg	Dodana ilość styrenu mg	Znaleziona zawartość nadtlenu*) $\bar{x} \pm t_{0,05} \frac{S}{\sqrt{n-1}}$ mg	Precyzja metody określona współczynnikiem zmienności $\frac{S \cdot 100}{\bar{x}}$	Średnia zawartość nadtlenu w preparacie $\bar{x} \pm t_{0,05} \frac{S}{\sqrt{n-1}}$ %	Istotność różnicy przy P=0,01 i 0,05
1	2,5	—	1,29 ± 0,07	5,6	51,7 ± 2,1	$t_{0,000}=1,68$ $t_{0,05}=3,16$
2	2,5	50	1,24 ± 0,08	5,1	49,7 ± 1,6	$t_{0,05}=2,23$ dla $v=10$
3	2,5	—	1,23 ± 0,07	5,0	49,5 ± 1,5	Różnica nieist. $t_{0,000}=1,12$
4	2,5	250	1,24 ± 0,08	5,5	49,6 ± 2,2	$t_{0,01}=3,16$ $t_{0,05}=2,23$ dla $v=10$ Różnica nieist.

*) średnie z 6-ciu oznaczeń

nie rozdrobnionego materiału (kawałki o wymiarach poniżej 1 cm) zmieszano z taką samą ilością rozdrobnionego „suchego lodu” i umieszczono w termosie. Po upływie 3 godzin zawartość termosu zmielono małymi porcjami w młynku elektrycznym.

Po ulotnieniu się dwutlenku węgla przesiano zmieloną próbę przez 2 sита o wymiarach oczek 0,75 i 0,3 mm, umieszczając je na 10 minut we wstrząsarce. Otrzymaną frakcję przesiewu o wymiarach cząstek 0,75 — 0,3 mm pozostawiono na 24 godziny w temp. 20° w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Następnie odważono po 5 prób po 10 g każdego rodzaju badanego materiału. Do prób tych umieszczonych w kolbach stożkowych poj. 100 ml z korkiem szlifowanym dodano 50 ml odczynnika Nr 2 i pozostawiono na 24 godz. w 20°, wstrząsając ostrożnie od czasu do czasu.

Następnie próbki przesączono przez lejek Schotta 3G4, przy użyciu pompy wodnej. Przesącze umieszczone w kolbach stożkowych odpowietrzano biorąc dwukrotnie po 3 g rozdrobnionego stałego dwutlenku węgla, a następnie dodawano po 2 ml świeżo przyrządzonego 50%-owego roztworu jodku potasowego.

Kolby umieszczano na 1 godz. w ciemności w lodówce, po czym oznaczano w spektrofotometrze absorpcję wobec ślepej próby.

Wyniki odczytano z krzywej wzorcowej, sporządzonej w układzie $A = f(C)$, gdzie A oznacza absorpcję, a C jest ilością mikrogramów aktywnego tlenu.

Ostateczny wynik procentowej zawartości nadtlenu cykloheksanonu w tworzywie poliestrowym obliczano ze wzoru:

$$x \% = \frac{0,775 C}{B} \cdot 10^{-3}$$

gdzie C — oznacza odczyt z krzywej wzorcowej w mikrogramach aktywnego tlenu, zawartego w 50 ml badanego roztworu,

B — oznacza odważkę w gramach,

liczba $0,775 \cdot 10^{-3}$ uwzględnia przeliczenia ilości aktywnego tlenu (w mikrogramach) na odpowiadającą jej zawartość nadtlenu cykloheksanonu w próbie tworzywa (wyrażoną w procentach). 1 mg aktywnego tlenu odpowiada 7,75 mg nadtlenu cykloheksanonu.

Oznaczanie styrenu

Roztwory wzorcowe i odczynniki: 1) roztwór wzorcowy styrenu, przygotowany przez rozpuszczenie 1 g świeżo przedestylowanego styrenu w 100 ml chloroformu. 1 ml tego roztworu zawiera 10 mg styrenu; 2) roztwór *Wijsa* przygotowany przez rozpuszczenie 4 g trójklororku jodu i 4,5 g resublimowanego jodu w mieszaninie 150 ml czterochlororku węgla i 350 ml kwasu octowego lodowatego. Roztwór przesączono i przechowywano w ciemności. Używa się go dopiero po 3 dniowym staniu; 3) kwas octowy lodowaty cz. d.a.; 4) chloroform cz.; 5) „suchy lód” (zestawiony dwutlenek węgla); 6) 15%-owy roztwór jodku potasowego cz. d.a. świeżo przygotowany; 7) około 0,1 n roztwór tiosiarczanu sodowego cz. d.a. o ściśle oznaczonym mianie. Miano tiosiarczanu powinno być co tydzień sprawdzane; 8) 1%-owy roztwór skrobi.

METODYKA

Oznaczanie styrenu w roztworach wzorcowych: przygotowano 4 szeregi prób po 5 powtórzeń, zawierających po 10, 15, 20 i 30 mg styrenu. Wszystkie próby uzupełniono chloroformem do 50 ml w kolbach stożkowych poj. 500 ml z korkiem szlifowanym, a następnie dodawano po 5 ml roztworu *Wijsa* i po zamknięciu korkami pozostawiano na 15 min. bez dostępu światła, w temperaturze pokojowej.

Po usunięciu powietrza za pomocą zestawionego dwutlenku węgla (biorąc 2 razy po 3 g), dodawano po 20 ml kwasu octowego lodowatego i po 5 ml 15%-owego roztworu jodku potasowego, zamykano luźno korkiem i pozostawiano na 30 min. bez dostępu światła, często wstrząsając.

Po dodaniu 30 ml wody destylowanej miareczkowano 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodowego, silnie wstrząsając i dodając pod koniec miareczkowania 2 ml 1%-owego roztworu skrobi.

W taki sam sposób wykonano oznaczenia ślepej próby (3 powtórzenia), którą sporządzono przez zastosowanie odpowiednich odczynników prócz wzorcowego roztworu styrenu.

Zawartość styrenu w próbce, w mg, obliczano ze wzoru:

$$x \text{ mg} = [(A-B) M] 5,2$$

gdzie A — oznacza ilość ml około 0,1 n tiosiarczanu zużytego do zmiareczkowania ślepej próby,

B — oznacza ilość ml ok. 0,1 n tiosiarczanu zużytego do zmiareczkowania badanej próby,

M — jest to miano około 0,1 n tiosiarczanu (liczba bliska jedności).

Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli IV.

Tabela IV
Obliczenia precyzji metody jodometrycznego oznaczania styrenu

Nr próby	Zawartość styrenu w mg			Precyzja metody określona wspólnym odchyleniem standardowym
	rzeczywista	znaleziona		
		w poszczególnych próbach	średnia dla określonego stężenia	
i	m _j	x ₀₀	x ₀	$S = \pm \sqrt{\frac{r n \sum (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{(n-1)}}$
1	10	6,97	8,83	s=0,678
2	10	8,47		
3	10	8,94		
4	10	9,40		
5	10	10,40		
1	15	13,15	13,84	
2	15	13,88		
3	15	13,88		
4	15	13,88		
5	15	14,40		
1	20	17,70	17,88	
2	20	17,90		
3	20	17,90		
4	20	17,90		
5	20	18,00		
1	30	25,30	25,48	
2	30	25,30		
3	30	25,30		
4	30	25,60		
5	30	25,60		

Oznaczanie pozostałości styrenu w utwardzonej żywicy poliestrowej: styren oznaczano w tym samym materiale i tak samo rozdrobnionym jak w wypadku oznaczania nadtlenu. Odważono po 6 prób 5-ciogramowych każdego tworzywa i umieszczono je w kolbach stożkowych poj. 100 ml. Dodano po 50 ml chloroformu i pozostawiono na 24 godz., a następnie odsączono przez lejek Schotta 3G4. Do każdego przesączu dodano po 5 ml roztworu *Wijsa* i dalej postępowano jak przy oznaczaniu styrenu w roztworach wzorcowych.

Procentową zawartość styrenu w utwardzonym tworzywie obliczano wg wzoru:

$$x \% \text{ styrenu} = \frac{[(A-B) M + C] 0,596}{N}$$

gdzie A — oznacza ilość ml ok. 0,1 n tiosiarczanu użytą do zmiareczkowania ślepej próby,

B — oznacza ilość ml ok. 0,1 n tiosiarczanu użytą do zmiareczkowania danej próby,

M — jest to miano roztworu tiosiarczanu (liczba bliska 1),

C — oznacza ilość ml ściśle 0,1 n tiosiarczanu zużytą do utlenienia jodu, wydzielonego z jodku potasowego przez nadtlenek zawarty w odważce. (1 ml 0,1 n tiosiarczanu sodu odpowiada 6,15 mg nadtlenuku cykloheksanonu),

N — oznacza odważkę w gramach.

Liczba 0,596 uwzględnia ilość styrenu stechiometrycznie odpowiadającą zużytej do zmiareczkowania ilości tiosiarczanu, jak również uwzględnia obniżoną odzyskiwalność metody, wynoszącą średnio 87,2%.

W tabeli V zestawiono wyniki oznaczania pozostałości nadtlenuku i styrenu w utwardzonych żywicach poliestrowych.

Tabela V

Wyniki oznaczania pozostałości nadtlenuku i styrenu w utwardzonych żywicach poliestrowych

Rodzaj poliestru	Pozostałości nadtlenuku cykloheksanonu*)	Pozostałości styrenu**)
	$\bar{x} \pm t_{0,05} \frac{S}{\sqrt{n-1}}$	$\bar{x} \pm t_{0,05} \frac{S}{\sqrt{n-1}}$
Polimal 109 (Sp-nia „Start”)	0,009 ± 0,0004	0,69 ± 0,03
Polimal 140 (Sp-nia „Start”)	0,006 ± 0,0008	0,53 ± 0,02
Polimal 109 (Z.Ch. „Sarżyna”)	0,010 ± 0,0009	0,78 ± 0,02
Polimal 100 (Z.Ch. „Sarżyna”)	0,007 ± 0,0008	0,87 ± 0,02

*) — średnia z 5-ciu oznaczeń

***) — średnia z 6-ciu oznaczeń

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Metoda spektrofotometryczna oznaczania śladowych ilości nadtlenuków pozwala oznaczyć je w obecności styrenu. Obecność tego monomeru obok nadtlenuku nawet w ilościach 100-krotnie większych nie wpływa w sposób istotny na wyniki oznaczania tego ostatniego. (Tabela II).

Pozwala to zastosować tę metodę do oznaczania pozostałości nadtlenuku w utwardzonym tworzywie poliestrowym, w którym — jak wspomniano we wstępie niniejszej pracy — pozostałości monomeru styrenu mogą znajdować się w ilościach do 0,3%, przy ewentualnej obecności nierozłożonego nadtlenuku cykloheksanonu w ilościach do 0,003%.

Tabela III zawiera również dane określające precyzję metody spektrofotometrycznej. Odchylenie standardowe wyrażone w procentach średniej wynosi od 5,0 do 5,6%.

Statystyczną ocenę metody jodometrycznej oznaczania styrenu przeprowadzono w oparciu o 20 wyników (po 5 powtórzeń dla 4-ch poziomów stężeń styrenu). Precyzja metody, wyrażona jako odchylenie standardowe, obliczone z 20 oznaczeń wg wzoru:

$$S = \pm \sqrt{\frac{r \sum r \sum (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{(n-1) r}}$$

wynosi $S = \pm 0,678$ mg.

Metoda obarczona jest błędem systematycznym, o czym świadczy obniżona odzyskiwalność. Odzyskiwalność oszacowana za pomocą 95%-owego przedziału ufności wg wzoru:

$$\frac{\sum x_j y_i}{\sum x_i^2} - t_{0,05} S_b < \beta < \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2} + t_{0,05} S_b$$

zawarta jest w granicach 80,8 — 93,6%. Fakt ten względnie w wzorze na obliczenie zawartości styrenu w próbce badanej, wprowadzając jako współczynnik przeliczeniowy średnią wartość z powyższego przedziału.

W tabeli V zebrano wyniki przeprowadzonej oceny higienicznej czterech próbek utwardzonej fabrycznie żywicy poliestrowej.

Były to żywice świeżo utwardzone w temperaturze pokojowej. Wykazują one wysoką zawartość obydwu oznaczonych składników. Zgodnie z wynikami prac *Uhdego* i *Woggon* [1] wyraźne obniżenie pozostałości tych składników można uzyskać na drodze wygrzewania utwardzonych żywic poliestrowych, co niewątpliwie należy zalecać producentom tych żywic, zwłaszcza gdy dotyczy to poliestrów przeznaczonych do kontaktu z żywnością.

WNIOSKI

Opisane metody oznaczania pozostałości monomeru styrenu i nierozłożonego nadtlenu cykloheksanonu, obecnych w utwardzonym tworzywie, mogą być uznane za przydatne do badań związanych z oceną higieniczną utwardzonych żywic poliestrowych.

Ze względu na zastosowanie ogólnie dostępnej aparatury i odczynników mogą one być zalecane do badań seryjnych, wykonywanych w stacjach sanitarno-epidemiologicznych.

Б. Хойницка

ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВКИ ИЗДЕЛИЙ ИМЕЮЩИХ КОНТАКТ С ПИЩЕЙ

Содержание

Как критерий для гигиенической оценки полиэфирных смол принято определение остатков стирена и перекиси циклогексанона в утвержденной пластмассе.

При помощи предварительных исследований методами описанными в литературе, предпринято некоторые модификации, которые позволили получить лучшие результаты при определениях стирена и перекиси в полиэфирах.

И так: в спектрофотометрическом методе определения перекиси, вместо насыщения азотом, применили твердую двуокись углерода.

При иодометрическом определении стирена удостоверено возможность заместить хлороформом трудно доступный и дорогой хлористый метилен.

Представлено характеристику, прецизию и получение обратное применяемых методов целью введения соответственного коэффициента в вычислениях.

В пробах фабричного утверждения полиэфирных смол определено остатки окиси и стирена установленным методом.

Эта методика была передана санитарно-гигиеническим станциям, что позволит им провести гигиеническую оценку утвержденных полиэфирных смол — предназначенных для приготовления изделий имеющих контакт с пищей.

B. Chojnicka

HYGIENIC APPRAISAL OF SOME POLYESTER RESINS USED AS FOOD CONTAINER MATERIAL

Summary

The contents of styrene and cyclohexanone peroxide in the set plastic was established as the criterion for the hygienic appraisal of polyester resins.

The methods of assay of both substances in organic solvents and in plastics were reviewed.

Pilot investigation of various methods reported in the literature resulted in the introduction of several modifications what permitted the achievement of better results in the determination of styrene and peroxides.

The modification of the spectrophotometric method of peroxide assay consisted in the replacement of saturation with nitrogen by much simpler use of solid carbon dioxide.

The iodometric determination of styrene was carried out with chloroform in place of methylene chloride which is more difficult to procure.

The precision and retrievability of the methods was characterized to introduce appropriate coefficients in the calculations.

The residual amounts of peroxides and styrene were assayed under the established method in samples of the factory-set Polimal.

The method may be utilized by the sanitary and epidemiological stations for the hygienic appraisal of set polyester resins used for food containers.

PIŚMIENNICTWO

1. Uhde W. J., Woggon H.: *Plaste u. Kautschuk* 1966, 13, 651. — 2. Mair R. D.: *Anal. Chem.* 1964, 36, 194. — 3. Dugan P. R.: *ibid.* 1961, 33, 696. — 4. Banderet A. i in.: *Bull. Soc. chim. Fr.* 1965, 626. — 5. Banerjee D. K., Budke C. C.: *Anal. Chem.* 1964, 36, 792. — 6. Homrowski S., Kosiński J., Luczak A., Piekacz H.: *Verpacking* 1956, 756. — 7. Polska Norma. Polietyren. Oznaczanie zawartości styrenu. PN-61/C-89068. — 8. Pfab W., Noffz D.: *Z. anal. Chemie* 1963, 195, 37. — 9. Sokolowska R.: *Rocz. PZH* 1968, XIX, 689.

Dn. 22.V.1969 r.

Warszawa, ul. Chocimska 24.