ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EACC)
EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33451— 2015

УПАКОВКА

Определение содержания диоктилфталата, дибутилфталата методом газовой хроматографии в модельных средах

Издание официальное

Зарегистрирован
№ 11355
1 сентября 2015 г.

Минск
Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены».

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН государственным учреждением «Республиканский научно-практический центр гигиены»

2 ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации по результатам голосования (протоколом от 27 августа 2015 г. № 79-П)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных (государственных) стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных (государственных) органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация также будет опубликована в сети Интернет на сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

УПАКОВКА
Определение содержания диоктилфталата, дибутилфталата методом газовой хроматографии в модельных средах

Packaging
Determination of dioctylphthalate and dibutylphthalate content by gas chromatography method in model media

Дата введения —

Предупреждение — Лица, применяющие настоящий стандарт, должны знать обычные лабораторные методы. В настоящем стандарте не рассматриваются все вопросы безопасности, связанные с его применением. Пользователь несет всю ответственность за принятие соответствующих мер безопасности и охраны здоровья, а также обеспечение соответствия всем национальным требованиям.

Внимание! Испытания, проводимые в соответствии с настоящим стандартом, должны выполняться персоналом, прошедшим соответствующее обучение.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает газохроматографический метод определения содержания диоктилфталата и дибутилфталата, выделяющихся из упаковки, в модельные среды, имитирующие пищевые продукты, в диапазоне от 1,0 до 4,0 мг/дм^3 для диоктилфталата и в диапазоне от 0,10 до 0,50 мг/дм^3 для дибутилфталата.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие технические нормативные правовые акты в области технического нормирования и стандартизации (далее — ТНПА):

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ ИСО 5725-1—2003 [1)] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ ИСО 5725-6—2003 [2)] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 5789—78 Реактивы. Толуол. Технические условия

ГОСТ 5962—2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8728—88 Пластификаторы. Технические условия

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ТНПА по каталогу, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году.

Если ссылочные ТНПА заменены (изменены), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющими (измененными) ТНПА. Если ссылочные ТНПА отменены без замены, то положение, в котором дана ссылка на них, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

[1)] На территории Республики Беларусь действует СТБ ИСО 5725-1-2002.
[2)] На территории Республики Беларусь действует СТБ ИСО 5725-6-2002.

Издание официальное

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ ИСО 5725-1, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **упаковка**: Изделие, которое используется для размещения, защиты, транспортирования, загрузки и разгрузки, доставки и хранения, сырья и готовой продукции.

3.2 **точность**: Близость результата испытаний к принятому эталонному значению величины.

Примечание — Термин «точность», когда он относится к серии наблюдаемых значений, описывает сумму составляющих случайной погрешности и общих составляющих систематической погрешности. Точность включает правильность и прецизионность.

3.3 **градуировочный раствор**: Раствор, используемый для построения градуировочного графика.

3.4 **дибутилфталат; ДБФ**: Дибутиловый эфир фталевой кислоты.

3.5 **диоктилфталат; ДОФ**: Диоктиловый эфир фталевой кислоты.

3.6 **модельная среда**: Среда, имитирующая свойства пищевой продукции.

3.7 **линейность**: Пропорциональная зависимость между измеряемым содержанием определяемого компонента и аналитическим сигналом средства измерения выбранного метода.

Примечание — Линейная зависимость должна быть определена в пределах диапазона применения метода измерений.

3.8 **прецизионность**: Близость между независимыми результатами испытаний, полученными при определенных принятых условиях.

Примечание — Прецизионность зависит только от распределения случайных ошибок и не связана ни с истинным, ни с заданным значением.

3.9 **воспроизводимость:** Прецизионность в условиях воспроизводимости.

3.10 **условия воспроизводимости**: Условия, при которых результаты испытаний получены одним и тем же методом на идентичных образцах испытаний в различных лабораториях разными операторами с использованием различного оборудования.

3.11 **предел воспроизводимости *R***: Такое значение, что абсолютная разность между двумя результатами испытаний, полученными в условиях воспроизводимости, будет ожидаться меньше его или равной ему с вероятностью 95 %.

3.12 **повторяемость**: Прецизионность в условиях повторяемости.

3.13 **условия повторяемости**: Условия, при которых независимые результаты испытаний получены одним методом на идентичных образцах испытаний в одной лаборатории одним оператором с использованием одного оборудования и за короткий интервал времени.

3.14 **предел повторяемости *r***: Такое значение, что абсолютная разность между двумя результатами испытаний, полученных в условиях повторяемости, будет ожидаться меньше его или равной ему с вероятностью 95 %.

4 Принцип метода

Измерение концентраций ДБФ и ДОФ в вытяжках модельных сред основано на анализе их толуольных экстрактов методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов.

5 Реактивы, оборудование и материалы

Все реактивы должны иметь соответствующую степень чистоты и подходить для данного метода.

ДБФ по ГОСТ 8728, х. ч.

ДОФ по ГОСТ 8728, х. ч.

Азот газообразный по ГОСТ 9293, о. с. ч., с объемным содержанием вещества не менее 99,9 об. %.

Этиловый спирт ректификованный по ГОСТ 5962.

Толуол по ГОСТ 5789, х. ч.

Натрия хлорид по ГОСТ 4233, ч.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Пипетки по ГОСТ 29227, 1-1-2-1 ,1-1-2-10.

Колбы мерные по ГОСТ 1770, 2-50-2, 2-100-2.

Пробирки по ГОСТ 1770, П-2-15-14/23ХС.

Цилиндр мерный по ГОСТ 1770, 3-100-2.

Микрошприц Hamilton 701 RN (вместимость 10 мм^3), точность дозирования ±1 % номинального объема.

Газовый хроматограф, оснащенный колонкой и детектором по электронному захвату.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с пределами допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания не более +0,0001 г.

Стеклянная хроматографическая колонка со следующими свойствами: неполярная неподвижная фаза, SE-30, 5 % от массы твердого носителя хроматон N-AW-DMCS (зернением 0,16–0,20 мм), длина 100 см, внутренний диаметр 0,3 см.

Могут быть использованы другие средства измерения и вспомогательные устройства, по точности не уступающие рекомендованным.

6 Условия выполнения измерений

При приготовлении растворов, подготовке проб и выполнении измерений соблюдают следующие условия окружающей среды:

- температура воздуха при работе — (20 ± 5) °С;
- атмосферное давление — (84,0–106,7) кПа (630–800 мм ртутного столба);
- влажность воздуха — не более 80 % при температуре 25 °С.

7 Методика измерения

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка измерительной и вспомогательной аппаратуры, приготовление градуировочных растворов ДБФ и ДОФ, установление градуировочной характеристики прибора.

7.1 Подготовка измерительной аппаратуры

Систему газового хроматографа настраивают согласно инструкции по эксплуатации. Устанавливают рабочие режимы для термостата детектора, термостата испарителя и термостата колонки, устанавливают расход газа-носителя. Проводят стабилизацию работы хроматографа на рабочих режимах в течение 30–40 мин. Регулярно контролируют шум и дрейф нулевой линии на соответствие спецификации изготовителя. Если результаты испытаний не удовлетворяют допустимым величинам, необходимо выявить и устранить причины.

7.2 Приготовление растворов

7.2.1 Основные градуировочные растворы для ДБФ и ДОФ с концентрацией 1000 мкг/см^3 в этиловом спирте.

Мерную колбу вместимостью 50 см^3 с 10–15 см^3 этилового спирта взвешивают на лабораторных весах с точностью до 0,00015 г, используя пипетку вместимостью 1 см^3 или стеклянный капилляр, вносят в нее несколько капель ДБФ (ДОФ) — приблизительно 0,05 см^3. Колбу заново взвешивают с той же точностью. Раствор в колбе доводят до метки этиловым спиртом. Точную концентрацию ДБФ (ДОФ) в растворе (C, мкг/см^3) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 10^6}{V}, \quad (1)$$

где m_1 — масса колбы со спиртом без вещества, г;

m_2 — масса колбы со спиртом и веществом, г;

V — вместимость мерной колбы, см^3.

Основные градуировочные растворы устойчивы при хранении в мерных колбах в холодильнике в течение 6 мес.

7.2.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора ДБФ.

Рабочий градуировочный раствор с концентрацией ДБФ 10 мкг/см^3 готовят из основного градуировочного раствора (7.2.1), объем которого ($V_{ДБФ}$) рассчитывают по формуле

$$V_{ДБФ} = \frac{10 \cdot 100}{C}, \quad (2)$$

где 10 — заданная концентрация ДБФ, мкг/см^3;

100 — вместимость мерной колбы, см^3;

C — точная концентрация основного градуировочного раствора, мкг/см^3.

Рассчитанный объем основного градуировочного раствора ($V_{ДБФ}$) пипеткой вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, объем в колбе доводят до метки этиловым спиртом. Раствор устойчив в течение 6 мес в холодильнике.

7.2.3 Приготовление рабочего градуировочного раствора ДОФ.

Рабочий градуировочный раствор с концентрацией ДОФ 100 мкг/см^3 готовят из основного градуировочного раствора (7.2.1), объем которого $V_{ДОФ}$ рассчитывают по формуле

$$V_{ДОФ} = \frac{100 \cdot 100}{C}, \quad (3)$$

где 100 — заданная концентрация ДОФ, мкг/см^3;

100 — вместимость мерной колбы, см^3;

C — точная концентрация основного стандартного раствора, мкг/см^3.

Рассчитанный объем основного градуировочного раствора ($V_{ДОФ}$) пипеткой вносят в мерную колбу вместимостью на 100 см^3, объем в колбе доводят до метки этиловым спиртом. Раствор устойчив в течение месяца в холодильнике.

Разбавлением рабочих градуировочных растворов (7.2.2 7.2.3) дистиллированной водой приготавливают, как минимум пять градуировочных растворов.

7.3 Установление градуировочной характеристики

7.3.1 Приготовление градуировочных растворов ДБФ

0,1; 0,2; 0,25; 0,4 и 0,5 см^3 рабочего градуировочного раствора (7.2.2) помещают в пробирки с пришлифованными пробками вместимостью на 15 см^3, доводят объем в пробирке до 10 см^3 водой дистиллированной. Концентрация ДБФ в растворе составляет соответственно 0,1; 0,2; 0,25; 0,4; 0,5 мкг/см^3.

7.3.2 Приготовление градуировочных растворов ДОФ

0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4 см^3 градуировочного раствора (7.2.3) помещают в пробирки с пришлифованными пробками вместимостью 15 см^3, доводят дистиллированной водой до 10 см^3. Концентрация ДОФ в растворе соответственно 1; 2; 2,5; 3; 4 мкг/см^3.

7.3.3 Построение градуировочного графика

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость высоты (площади) хроматографического пика от концентрации вещества в растворе, устанавливают по трем сериям из пяти растворов. В пробирки с градуировочными растворами (7.3.1. и 7.3.2) всыпают по 0,1–0,2 г хлорида натрия и вливают пипеткой по 1 см^3 толуола, закрыв пробирку пробкой, энергично встряхивают ее в течение 3–5 мин. После четкого расслаивания двух растворов в пробирке хроматографируют верхний толуольный слой, беря его аликвоту. Условия хроматографирования приведены в приложении А.

Расчет градуировочного графика зависимости высоты (площади) пика ДБФ и ДОФ от концентрации проводят методом наименьших квадратов.

Градуировочный график подчиняется зависимости $y = bx$ и имеет линейную зависимость высоты (площади) пика от концентрации ДБФ и ДОФ в экстракте в диапазоне измерения концентраций 1–5 мкг/см^3 для ДБФ и 10–40 мкг/см^3 для ДОФ.

7.3.4 Контроль градуировочного графика

Контроль градуировочного графика осуществляется каждый раз перед началом измерений не менее чем по двум точкам в рабочем диапазоне измерений. Полученные при хроматографировании значения y не должны отклоняться от градуировочной прямой более чем на 12,0 %.

В противном случае необходимо построение нового градуировочного графика не менее чем по 5 точкам.

7.4 Подготовка проб к анализу

Обработку образцов исследуемого упаковочного материала для получения вытяжек осуществляют необходимыми модельными средами (модельными растворами), выбираемыми в зависимости от того, для контакта с какими пищевыми продуктами предназначается использовать данное изделие. Обработка образцов проводится при определенной экспозиции, температурном режиме и с учетом площади поверхности образца ([1], приложение 2). Соотношение площади образца к объему модельного раствора 2:1 см^2/см^3 (с учетом площади обеих поверхностей). Для анализа отбирают две параллельные пробы.

7.5 Проведение анализа

Отбирают по 10 см^3 каждого модельного раствора, вносят в пробирки вместимостью 15 см^3; добавляют по 0,1–0,2 г хлорида натрия и по 1 см^3 толуола. Закрывают пробирки пробками и энергично встряхивают в течение 3–5 мин. После разделения слоев 2 мкл верхнего толуольного слоя вводят в испаритель хроматографа. Каждый раствор хроматографируют дважды. Условия хроматографирования приведены в приложении А.

8 Обработка результатов

Массовую концентрацию ДБФ (ДОФ) в вытяжках C, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{c \cdot V_1}{V}, \quad (4)$$

где c — концентрация, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

V — объем пробы, взятый для анализа, см^3 (10 см^3);

V_1 — объем толуольного экстракта, см^3 (1 см^3).

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений:

$$C_{ср} = \frac{C_1 + C_2}{2}, \quad (5)$$

где C_1, C_2 — среднеарифметическое значение концентрации ДБФ (ДОФ), мг/дм^3, в каждом из 2 образцов упаковки в параллельном определении в модельную среду, рассчитанные по формуле (1);

$C_{ср}$ — среднее значение концентрации, найденное по результатам двух параллельных определений, мг/дм^3.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$$C = C_{ср} \pm \Delta, \quad (6)$$

где Δ — показатель точности результатов измерения, мг/дм^3 (абсолютное значение), характеризует пределы, в которых находится погрешность методики. Показатель точности в абсолютных единицах рассчитывают по формуле

$$\Delta = \frac{\delta \cdot C_{ср}}{100}, \quad (7)$$

δ = 16 % для ДОФ, δ = 19 % для ДБФ, (табл. 1).

Окончательный результат определения выражают в виде концентрации ДБФ (ДОФ) в модельной среде с округлением до второго десятичного знака для ДБФ и до первого десятичного знака для ДОФ.

9 Контроль точности результатов измерений

Проверку приемлемости результатов осуществляют согласно ГОСТ ИСО 5725-6 (пункт 5.2.2).

9.1 Контроль повторяемости

Расхождение между двумя результатами испытания, полученными одним и тем же оператором при работе на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях испытания на идентичном испытуемом образце.

Если относительное значение разности между результатами двух параллельных измерений не превышает показателя повторяемости (см. таблицу 1):

$$\frac{|C_2 - C_1| \cdot 100}{C_{ср}} \le r, \quad (8)$$

где C_1, C_2 — результаты единичных измерений, рассчитанных по формуле (1);

$C_{ср}$ — среднее арифметическое двух параллельных определений;

r — предел повторяемости (см. таблицу 1),%,

то все результаты параллельных измерений признаются приемлемыми, и конечный результат измерений является их средним арифметическим значением.

При не выполнении условия (8) контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля повторяемости.

9.2 Контроль воспроизводимости

Значение относительной разности между двумя результатами испытаний — первичного и повторного — содержания ДБФ (ДОФ) в одной и той же пробе, полученное в условиях воспроизводимости, не должно превышать предела воспроизводимости (таблица 1):

$$\frac{|C_2 - C_1| \cdot 100}{C_{ср}} \le R, \quad (9)$$

где C_1, C_2 — результат первичного и повторного измерения, рассчитанного по формуле (1);

$C_{ср}$ — среднее арифметическое первичного и повторного определения;

R — предел воспроизводимости (см. таблицу 1), %.

При выполнении условия (9) оба результата считаются приемлемыми. При невыполнении условия (9) контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

9.3 Контроль точности

Контроль точности осуществляют с использованием метода добавок. Образцами для контроля являются рабочие пробы и эти же пробы с добавкой любой градуировочной смеси. К пробе с добавкой предъявляются следующие требования: добавка должна вводиться в пробу на самой ранней стадии измерений; проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемого диапазона концентраций ДБФ (ДОФ) согласно данному стандарту.

Контроль точности проводится по результатам измерений пробы до введения добавки $C_{пр}$ и после введения добавки градуировочной смеси $C_{пр.доб}$ концентрацией $C_{доб}$ в исходную пробу. Результат анализа считается удовлетворительным, если соблюдается условие:

$$\frac{|C_{пр.доб} - C_{пр} - C_{доб}| \cdot 100}{C_{доб}} \le \delta, \quad (10)$$

где δ — показатель точности (см. таблицу 1).

При превышении указанного норматива анализ повторяют с использованием другой реальной пробы. При повторном несоответствии полученных результатов нормативу погрешности выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

Таблица 1 — Относительные значения пределов повторяемости, воспроизводимости и показателя точности при доверительной вероятности $P = 0,95$

Наименование измеряемого вещества	Диапазон измерений вещества, мг/дм^3	Предел повторяемости, r %	Предел воспроизводимости, R %	Показатель точности, $\pm\delta$ %
ДОФ	1,0–4,0	ДОФ — 10	ДОФ — 13	ДОФ — 16
ДБФ	0,1–0,5	ДБФ — 10	ДБФ — 19	ДБФ — 19

10 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях должен включать следующее:

а) ссылку на настоящий стандарт;

б) детальную информацию, необходимую для полной идентификации образца упаковки;

в) информацию, касающуюся подготовки проб для анализа в соответствии с разделом 7;

г) массовую концентрацию ДБФ и ДОФ, рассчитанную и выраженную в соответствии с разделом 8;

д) все проводимые операции, не включенные в настоящий стандарт, которые могут повлиять на конечный результат.

Приложение А
(обязательное)

Условия хроматографирования при определении дибутилфталата и диоктилфталата в модельных средах

Набивка колонки	Хроматон N-AW-DMCS (зернением 0,16–0,20 мм) с 5 % SE-30
Температура испарителя	250 °С
Температура детектора	230 °С
Температура термостата колонок	210 °С
Расход газа-носителя азота	30 $см^3$/мин
Объем вводимой пробы	2 мкл
Скорость протяжки ленты самописца	0,6 см/мин
Время удерживания ДБФ	2 мин
Время удерживания ДОФ	7 мин
Детектор	электронного захвата

Библиография

[1] ТР ТС 005/2011 О безопасности упаковки

УДК 621.798.08:661.8'078.4(083.74)(476) МКС 71.040.99; 55.020
Ключевые слова: упаковка, газовая хроматография, диметилтерефталат

gost.e-ecolog.ru