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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33449— 2015

УПАКОВКА

Определение содержания диметилтерефталата методом газовой хроматографии в модельных средах

Издание официальное

Зарегистрирован
№ 11353
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
Узбекистан	UZ	Узстандарт
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 диметилтерефталата методом газовой хроматографии в модельных средах

Packaging
Determination of dimethylterephthalate 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 диметилтерефталата, выделяющегося из упаковки, в модельные среды, имитирующие пищевые продукты, в диапазоне от 0,75 до 4,50 мг/дм^3.

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

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. 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 **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.

3.5 **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.

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

3.7 **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.

3.8 **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 %.

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

3.10 **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.

3.11 **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 %.

3.12 **диметилтерефталат; ДМТ**: Диметиловый эфир терефталевой кислоты.

4 Принцип метода

Измерение концентраций диметилового эфира терефталевой кислоты в модельных средах основано на его экстракции гексаном с последующим газохроматографическим определением на хроматографе с детектором по электронному захвату.

5 Реактивы, оборудование и материалы

Диметилтерефталат, х. ч.

Гексан, х. ч.

Азот газообразный по ГОСТ 9293, о. с. ч.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Этиловый спирт ректификованный по ГОСТ 5962

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

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

Цилиндр мерный по ГОСТ 1770, 3-100-2.

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

Весы лабораторные по ГОСТ 24104, специального (I) класса точности.

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

Газовый хроматограф, оснащенный детектором по электронному захвату.

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), длиной 100 см, внутренний диаметром 0,3 см.

Примечание — Допускается применение аналогичных средств измерений, оборудования, посуды и реактивов с метрологическими, техническими характеристиками и показаниями качества не хуже, чем у приведенных выше.

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 диметилтерефталата, 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 Исходный градуировочный раствор диметилтерефталата в этиловом спирте с концентрацией 1,0 мг/см^3.

Навеску диметилтерефталата 0,0500 г взвешивают с точностью до 0,0001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, растворяют в этиловом спирте и доводят до метки этиловым спиртом; 1 см^3 раствора содержит 1,0 мг диметилтерефталата. Исходный градуировочный раствор устойчив при хранении в мерной колбе в холодильнике в течение 6 месяцев.

7.2.2 Рабочий градуировочный раствор с концентрацией ДМТ 75 мкг/см^3 готовят из исходного градуировочного раствора. 7,5 см^3 исходного градуировочного раствора вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки этиловым спиртом. Раствор устойчив в течение шести месяцев в холодильнике.

7.2.3 Приготовление градуировочных растворов.

Разбавлением рабочего раствора (7.2.2) дистиллированной водой приготавливают как минимум пять градуировочных растворов.

0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,6 см^3 градуировочного раствора (7.2.2) вносят в градуировочные пробирки с полиэтиленовыми пробками вместимостью 15 см^3 и доводят дистиллированной водой объемы растворов в пробирках до 10 см^3. Концентрация ДМТ в полученных растворах составляет соответственно 0,75; 1,5; 2,25; 3,0 и 4,5 мкг/см^3.

7.3 Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость высоты (площади) хроматографического пика от концентрации вещества в экстракте, устанавливают по трем сериям из пяти растворов для каждой модельной среды. В пробирки с градуировочными растворами, полученными по 7.2.3, добавляют по 1 см^3 гексана и, тщательно закрыв пробирки пробками, энергично встряхивают их в течение 3-5 мин. После четкого расслаивания содержимого в пробирках из верхнего гексанового слоя микрошприцем отбирают аликвоту объемом 2 мкл и вводят в испаритель хроматографа.

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

Градуировочный график подчиняется зависимости $y = bx$ и имеет линейную зависимость высоты (площади) пика от концентрации диметилтерефталата в экстракте в диапазоне концентраций 7,5–45 мг/дм^3.

7.3.1 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

Две пробы объемом по 10 см^3 модельной среды, после контакта с полимерным материалом, вносят в пробирки вместимостью 15 см^3 и добавляют к ним 1 см^3 гексана. Тщательно закрывают пробирки полиэтиленовыми пробками и энергично встряхивают их в течение 3–5 мин. После четкого разделения содержимого пробирок по 2 мкл верхнего гексанового слоя вводят в испаритель хроматографа. Каждый экстракт хроматографируют дважды. Условия хроматографирования приведены в приложении А.

8 Обработка результатов

Массовую концентрацию диметилтерефталата в вытяжках из упаковки рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{c \cdot V_1}{V}, \quad (1)$$

где C — массовая концентрация диметилтерефталата в вытяжке из упаковки, мг/дм^3;

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

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

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

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений:

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

где C_1, C_2 — среднеарифметические значения концентраций диметилтерефталата, мг/дм^3, в каждой из 2 образцов упаковки в параллельном определении в модельной среде, рассчитанные по формуле (1);

$C_{ср}$ — среднее значение концентрации диметилтерефталата, мг/дм^3.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$$C = C_{ср} + \Delta, \quad (3)$$

где Δ — показатель точности результатов измерения, мг/дм^3 (абсолютное значение).

Показатель точности в абсолютных единицах рассчитывают по формуле:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot C_{ср}}{100}, \quad (4)$$

δ = 16 % (табл. 1).

Окончательный результат определения выражают в виде концентрации диметилтерефталата в модельной среде с округлением до второго десятичного знака.

9 Контроль точности результатов измерений

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

9.1 Контроль повторяемости

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

$$\frac{|C_2 - C_1| \cdot 100}{C_{ср}} \le r, \quad (5)$$

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 (5) 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 диметилтерефталата в одной и той же пробе, полученное в условиях воспроизводимости, не должно превышать предела внутрилабораторной воспроизводимости (таблица 1):

$$\frac{|C_2 - C_1| \cdot 100}{C_{ср}} \le R, \quad (6)$$

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

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

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

При выполнении условия (6) оба результата считаются приемлемыми. При невыполнении условия (6) 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 диметилтерефталата.

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:

$$\frac{|C_{пр.доб} - C_{пр} - C_{доб}| \cdot 100}{C_{доб}} \le 1{,}4 \cdot \delta, \quad (7)$$

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 методики, при доверительной вероятности $P = 0{,}95$

Наименование измеряемого вещества	Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости, r %	Предел воспроизводимости, R %	Показатель точности, $\pm\delta$ %
Диметилтерефталат	0,75 до 4,50	4,0	11,0	16,0

10 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях должен включать следующее:

а) ссылку на настоящий стандарт;

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

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

г) массовую концентрацию диметилтерефталата, 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 диметилтерефталата в модельных средах методом газовой хроматографии

Набивка колонки	5 % SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS(зернением 0,16–0,20 мм),
Длина колонки	100,0 см
Внутренний диаметр колонки	3,0 см
Детектор	«электронного захвата»
Температура термостата колонок	160 °С
Температура испарителя	250 °С
Температура детектора	200 °С
Скорость потока газа-носителя азота	30 $см^3$/мин
Объем вводимой пробы	2 $мм^3$
Скорость протяжки ленты самописца	0,6 см/мин
Время удерживания ДМТ	70 сек

Библиография

[1] ТР ТС 005/2011 О безопасности упаковки

УДК 621.798.08:661.744.24(083.74)(476) МКС 71.040.99; 55.020
Ключевые слова: упаковка, газовая хроматография, диметилтерефталат

gost.e-ecolog.ru