МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
ГУ «Республиканский научно-практический центр гигиены»

СОГЛАСОВАНО
Заместитель директора
БелГИМ

_____ Л Е. Астафьева

УТВЕРЖДАЮ
Главный Государственный
санитарный врач
Республики Беларусь,
зам. министра
здравоохранения

_____ М.И. Римжа

МЕТОДИКА
выполнения измерений концентраций
диметилового эфира терефталевой кислоты (ДМТ) в модельных средах,
имитирующих пищевые продукты, методом газовой хроматографии
МВИ.МН 2367-2005

Директор ГУ РНПЦГ,
профессор
_____Соколов С. М.

« »_____2005г.

Минск 2005

gost.e-ecolog.ru

Учреждение-разработчик:
ГУ Республиканский научно-практический центр гигиены, отдел фиико-химических исследований.
Заведующий отделом Марусич Н.И.
(017) 284-13-73

Авторы:

Заведующий отделом физико-химических исследований, кандидат химических наук — Н.И. Марусич

Заведующий лабораторией хроматографических исследований, кандидат химических наук — В.Ф. Новицкий

Старший научный сотрудник — Т.В. Новицкая

Рецензенты:

Заведующий отделением профилактической токсикологии с лабораторией РЦГЭ МЗ РБ

Ответственный за выпуск:
Заведующий лабораторией хроматографических исследований ГУ РНПЦГ — В.Ф. Новицкий

АННОТАЦИЯ

Методика выполнения измерений концентраций диметилового эфира терефталевой кислоты (диметилтерефталата, ДМТ) в модельных средах, имитирующих пищевые продукты, основана на концентрировании его в гексан с последующим анализом получаемых экстрактов методом газожидкостной хроматорафии с использованием детектора по захвату электронов.

Методика предназначена для центров санэпиднадзора Министерства здравоохранения Республики Беларусь, санитарных лабораторий промышленных предприятий, научно-исследовательских работ, связанных с определением диметилтерефталата в модельных средах.

Методика утверждена Министерством здравоохранения Республики Беларусь в качестве официального документа.

Настоящая МВИ устанавливает газохроматографическую методику количественного химического анализа проб модельных сред, имитирующих пищевые продукты (дистиллированная вода, 2%-ный раствор лимонной кислоты, 6%-ный водный раствор этилового спирта), для определения в них содержания диметилового эфира терефталевой кислоты в пределах концентраций от 0,75 до 3,0 мг/дм^3.

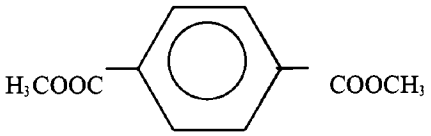
1. Краткая характеристика вещества

Химическое название: диметилтерефталат (диметиловый эфир терефталевой кислоты, ДМТ)

Брутто формула: $C_6H_4(COOCH_3)_2$

Молекулярная масса 194,19

Структурная формула:



Диметилтерефталат - белый кристаллический порошок удельного веса 1,630 г/см^3, с температурой плавления - 140,6^{0}С и температурой кипения - 288^{0}С.

Трудно растворим в воде (0,1%). Растворим в органических растворителях (этиловый спирт, диэтиловый эфир, гексан).

Вдыхание аэрозоля и паров диметилтерефталата вызывает нарушение функции печени, анемию, расстройство дыхания и кровообращения. Попадание на кожу вызывает дерматит.

Димелтерефталат применяется в производстве полиэтилентерефталата, который используются для изготовления тары и пленок для упаковки пищевых продуктов.

Допустимое количество миграции (ДКМ) диметилтерефталата в модельные среды составляет 1,5 мг/дм^3.

2. Нормы погрешности

Настоящая МВИ обеспечивает получение результатов измерений с суммарной погрешностью, не превышающей ± 16,0% при доверительной вероятности P = 0,95 во всем диапазоне измерения концентраций 0,75-3,0 мг/дм^3. Нижний предел измерения концентраций в объеме анализируемого раствора: для ДМТ - 15 нг.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

3.2. Средства измерений.

Хроматограф газовый, оснащенный детектором по захвату электронов	
Весы аналитические ВЛР-200М, класс точности 2	ГОСТ 24104-2001
Меры массы, Г-2-210	ГОСТ 7328-82
Пипетки 1-1-2-1 ,1-1-2-10	ГОСТ 29227-91
Микрошприц МШ-10	ТУ 2-833-106

Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2	ГОСТ 1770-74
Пробирки градуированныеП-2-15-14/23ХС	ГОСТ 1770-74
Цилиндр мерный 3-100-2	ГОСТ 1770-74
Линейка измерительная с ценой деления 1мм, диапазоном измерения 0 – 150 мм	ГОСТ 427-75

3.3. Вспомогательные устройства.

Колонка хроматографическая стеклянная (100 х 0,3 см)	ГОСТ 22056-76
Насос водоструйный	ГОСТ 25336-82

Могут быть использованы другие средства измерения и вспомогательные устройства, по точности не уступающие рекомендуемым в методике.

3.4. Материалы и реактивы.

Готовая насадка 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (зернением 0,16-0,20 мм), Брно, Словакия

Диметилтерефталат, хч	МРТУ 6-097678-67
Гексан, хч	ТУ 6-09-3375-78
Азот газообразный, осч, в баллоне с редуктором	ГОСТ 9293-74
Этиловый спирт ректификованный	ГОСТ 5962-67
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

Могут быть использованы реактивы, по квалификации не уступающие указанным в методике.

4. Метод измерений

Измерение концентраций диметилтерефталата в модельных средах основано на его экстракции из модельных сред в гексан с последующим газохроматографическим определением на стеклянной колонке длиной 1 м и внутренним диаметром 0,3 см, заполненной готовой насадкой 5% SE-30 на силанизированном хроматоне N-AW-DMCS (зернением 0,16-0,20 мм), используя детектор по электронному захвату.

Определению не мешают стирол, формальдегид, дибутилфталат, диоктилфталат, метанол, выделяющиеся при деструкции полимерных материалов.

5. Требования безопасности

К проведению работ по выполнению измерений концентраций диметилтерефталата в модельных средах допускаются лица, изучившие правила по технике безопасности, предусмотренные инструкцией "Основные правила безопасной работы в химической лаборатории"- М., Химия, 1979г. Оператор должен быть подробно ознакомлен со специфическими свойствами ДМТ и действием его на организм.

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 и инструкции по его эксплуатации.

6. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, изучившие работу на газовом хроматографе и настоящую методику.

7. Условия выполнения измерений

7.1. При приготовлении модельных растворов и вытяжек на их основе, а также выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия окружающей среды:

- температура воздуха $(20\pm5)^0$С;
- атмосферное давление 84,0 – 106,7 кПа (630-800 мм.рт.ст.);
- влажность воздуха при температуре 25^0С не более 80%.

7.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

8. Подготовка к выполнению измерений

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

8.2. Заполнение насадочной колонки и подготовка ее к работе.

Перед заполнением стеклянную колонку длиной 1 м и диаметром 0,3 см последовательно промывают хромовой смесью, дистиллированной водой, ацетоном и диэтиловым эфиром. Затем колонку высушивают в токе воздуха.

В колонку со стороны, подключаемой к детектору, вкладывают тампон стекловаты и присоединяют этот конец колонки к водоструйному насосу, затем заполняют ее порциями готовой насадкой, после чего насадку закрепляют в колонке со стороны испарителя вторым тампоном стекловаты.

Подготовленную колонку подключают к испарителю хроматографа и продувают азотом с расходом 20-30 $см^3$/мин сначала при программировании температуры от 50 до 250 ^{0}С, со скоростью 2 ^{0}С/мин, а затем в изотермическом режиме при 250^0С в течение 12 часов, после чего колонку охлаждают, присоединяют к детектору и стабилизируют при 200^0С до тех пор, пока дрейф нулевой линии не уменьшится до 5% от длины шкалы регистратора за 1 час при чувствительности, соответствующей минимально определяемой концентрации.

8.3. Приготовление стандартных и градуировочных растворов.

8.3.1. Основной стандартный раствор № 1 диметилтерефталата в этиловом спирте готовят с концентрацией 1,0 мг/$см^3$.

0,05 г диметилтерефталата 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. Основной стандартный раствор устойчив при хранении в мерной колбе в холодильнике в течение 6 месяцев.

8.3.2. Рабочий стандартный раствор № 2 с концентрацией ДМТ 75 мкг/$см^3$ готовят из основного стандартного раствора № 1. 7,5 $см^3$ стандартного раствора № 1 вносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки этиловым спиртом. Раствор устойчив в течение шести месяцев в холодильнике.

Для получения градуировочных данных используют серию не менее чем из пяти градуировочных растворов.

8.3.3. Приготовление градуировочных растворов.

0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,6 $см^3$ рабочего стандартного раствора № 2 с концентрацией ДМТ 75 мкг/$см^3$ вносят пипеткой вместимостью 1 $см^3$ 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/$см^3$.

8.4. Установление градуировочных характеристик.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость высоты хроматографического пика от концентрации вещества в экстракте, устанавливают по пяти сериям из пяти растворов для каждой модельной среды. В пробирки с градуировочными растворами, полученными по п.8.3.3., добавляют пипеткой вместимостью 1 $см^3$ 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 микрошприцом отбирают аликвоту объемом 2 мкл и вводят в испаритель хроматографа, анализируют в соответствии со следующими условиями хроматографирования:

Температура термостата колонок	160^0C
Температура испарителя	250^0C
Температура детектора	200^0C
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

Экстракты каждого градуировочного раствора хроматографируют дважды.

Линейкой измеряют высоты пиков ДМТ. Из двух параллельных замеров хроматографических пиков вычисляют его среднюю величину h_i, а затем для установления градуировочной характеристики вычисляют среднее значение высоты пиков $h_{ср}$ в пяти сериях параллельных определений для каждого градуировочного раствора. Допустимое расхождение между любыми пиками параллельных измерений не должно превышать 5,4%.

$$h_{ср} = \frac{\sum_{i=1}^{5} h_i}{5} \quad (1)$$

Наклон градуировочного графика для диметилтерефталата определяется градуировочным коэффициентом прибора, который вычисляют по формуле:

$$a_i = \frac{c}{h_{ср}} \quad (2)$$, где

a_i - градуировочный коэффициент, мкг/мм;

c – содержание ДМТ в 1 $см^3$ гексанового экстракта, мкг;

$h_{ср}$ - высота пика ДМТ, мм.

Градуировочный коэффициент вычисляют по средним значениям пяти серий, каждая из которых состоит из пяти концентраций. Таким образом, получают пять значений величины a_i, расхождение между которыми не должно превышать5%, а затем находят ее среднюю величину по формуле:

$$a_{ср} = \frac{\sum_{i=1}^{5} a_i}{5} \quad (3)$$

В данном случае для расчета градуировочного коэффициента можно использовать метод наименьших квадратов.

9. Подготовка анализируемых проб

Обработку исследуемого полимерного материала модельными средами, имитирующими пищевые продукты, осуществляют в соответствии с Инструкцией по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами (№ 880-71).

10. Выполнение измерений ДМТ

Две пробы объемом по 10 $см^3$ модельной среды, после контакта с полимерным материалом, пипеткой вместимостью 10 $см^3$ вносят в пробирки вместимостью 15 $см^3$ и добавляют к ним пипеткой вместимостью 1 $см^3$ по 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. Измеряют высоту пиков ДМТ. Определяют среднюю величину хроматографического пика. Типичная хроматограмма приведена в приложении А.

11. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию диметилтерефталата в вытяжках на основе модельных сред С (мкг/$см^3$, мг/$дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a \times h}{10} \qquad (4)$$, где

h - высота пика ДМТ, мм;

a - градуировочный коэффициент по ДМТ, мкг/мм;

10 - объем пробы, взятой для анализа, $см^3$.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 11% по отношению к среднему значению.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$C = C_{ср} \pm \Delta$МВИ, где Δ МВИ - суммарная погрешность результатов измерения, равная 16 %, которую необходимо перевести в абсолютные единицы по формуле:

$$\frac{\Delta \times C_{ср}}{100} \qquad (5)$$

12. Контроль погрешности МВИ

Внутренний оперативный контроль (ВОК) показателей качества результатов измерений концентраций ДМТ в модельных средах, имитирующих пищевые продукты, методом газожидкостной хроматографии осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве этих анализов и принятия при необходимости оперативных мер по его повышению. ВОК осуществляют по четырем показателям: стабильности градуировочной характеристики, сходимости результатов параллельных измерений, воспроизводимости результатов КХА, точности результатов анализов.

Нормативы оперативного контроля для МВИ концентраций ДМТ в модельных средах

Таблица 1.

Норматив сходимости результатов параллельных определений d, %	Норматив воспроизводимости результатов КХА D, %	Точность результатов анализа К, %
ДМТ– 11	ДМТ – 11	ДМТ – 16

12.1.Средства контроля погрешности методики выполнения измерений

В качестве средств контроля в процессе определения показателей качества результатов анализа применяют: для контроля стабильности градуировочной характеристики – градуировочные растворы, приготовленные по п. 8.3.4, для контроля сходимости и воспроизводимости - пробы, содержащие ДМТ.

12.2. Градуировочный график подлежит проверке перед каждым циклом измерений минимум по одной точке. Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемых для контроля градуировочных растворов сохраняется соотношение:

$$A = \left|\frac{(X - C)\times 100}{C}\right| \le 12{,}0\% \qquad (6)$$

Примечание [HB1]:

X – концентрация ДМТ контрольного измерения, мг/дм^3;

C – известная концентрация градуировочной смеси ДМТ, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мг/дм^3;

12 – погрешность градуировочной характеристики для ДМТ, %;

Если величина расхождения (А) превышает 12,0 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов смеси для градуировки. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 8.4.

12.3. Сходимость результатов определения (d_k) концентраций ДМТ проводят путем сравнения расхождения результатов двух параллельных определений с нормативом сходимости результатов параллельных определений (d). Должно выполняться следующее соотношение:

$$d_k = X_1 - X_2 \le d, \qquad (7) \qquad d_{k\%} = \frac{d_k \times 100}{X_{ср}} \qquad (8), \quad \text{где}$$

d – норматив сходимости (табл. 1);

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/дм^3.

Если $d_k \le d$, то сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, и по ним может быть рассчитан результат измерений при рабочих измерениях и контрольном измерении.

Если $d_k > d$, то рабочая или котрольная проба подлежит повторному измерению. При повторном превышении указанного норматива необходимо выяснить причины, приводящие к неудовлетворительных результатам, и устранить их.

12.4. Контроль воспроизводимости результатов измерений проводится не реже 2 – 3 раз в месяц с использованием рабочих проб. Контроль воспроизводимости обязателен при смене партии реактивов, посуды, после ремонта оборудования, существенных изменений условий выполнения измерений.

Контроль воспроизводимости проводится путем сравнения результата контрольной процедуры D_l, равного расхождению двух результатов измерений - первичного ($\overline{X}_1$) и повторного ($\overline{X}_2$) – содержания ДМТ в одной и той же рабочей пробе с нормативом воспроизводимости D (табл. 1).

Первичный и повторный результат измерений должен быть получен в разных условиях, например, двумя операторами в один или разные дни. D_l рассчитывают по формуле:

$$D_l = \overline{X}_1 - \overline{X}_2 \qquad (9), \qquad D_l = \frac{D_l \times 100}{X_{ср}} \qquad (10), \quad \text{где}$$

$\overline{X}_1$ - первичный результат измерения рабочей пробы;

$\overline{X}_2$ - повторный результат измерения рабочей пробы.

Величины $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ должны быть получены с соблюдением условий сходимости.

Если $D_1 \leq D$, то воспроизводимость контрольных измерений признается удовлетворительной. В этом случае воспроизводимость результатов измерений рабочих проб, полученных в условиях, соответствующих требованиям МВИ, признается удовлетворительной.

В случае превышения норматива воспроизводимости, когда $D_1 > D$, контроль повторяют. Пр повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля воспроизводимости.

12.5. ВОК 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 ДМТ) согласно МВИ.

Контроль точности проводится по результатам измерений пробы до введения добавки ($X_{пр}$) и после введения добавки градуировочной смеси ($X_{пр.доб}$) концентрацией $C_{доб}$ в исходную пробу. Разница ($K_к$) между найденной / $X_{пр.доб} - X_{пр}$ / и введенной ($C_{доб}$) концентрацией добавки не должна превышать по абсолютной величине значения норматива точности К (табл. 1).

$$K_к = / X_{пр.доб} - X_{пр} - C_{доб} / < K \qquad (11)$$

Если для расчета используются относительные значения погрешностей Δ, то относительное значение $K_к$ рассчитывается по формуле:

$$K_{к.отн.} = \frac{K_к \times 100}{C_{доб}} \qquad (12)$$

Точность контрольных измерений, а также точность результатов измерений рабочих проб, выполненных в условиях соблюдения требований МВИ, признается удовлетворительной, если / $K_к$ /< К.

Если / $K_к$ /> К, то точность контрольных измерений признается неудовлетворительной и процедура контроля повторяется с использованием другой рабочей пробы. При повторном получении неудовлетворительных результатов контроля точности выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

gost.e-ecolog.ru