Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение гексаметилендиамина в водных вытяжках из полимерных материалов, применяемых в пищевой промышленности

Методические указания
МУК 4.1.3086—13

Издание официальное

Москва • 2013

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение гексаметилендиамина в водных вытяжках из полимерных материалов, применяемых в пищевой промышленности

Методические указания
МУК 4.1.3086—13

ББК 51.21
Г12

Г12 **Газохроматографическое** определение гексаметилендиамина в водных вытяжках из полимерных материалов, применяемых в пищевой промышленности: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—15 с.

ISBN 978—5—7508—1218—9

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, О. Е. Егорченкова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 30 мая 2013 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 29 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 978—5—7508—1218—9

© Роспотребнадзор, 2013
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
29 июля 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение гексаметилендиамина в водных вытяжках из полимерных материалов, применяемых в пищевой промышленности

Методические указания МУК 4.1.3086—13

Свидетельство об аттестации от 9.10.2012 № 01.00282—2008/ 0144.09.10.12.

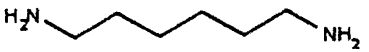
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода газохроматографического количественного анализа водных вытяжек из изделий и материалов на основе гексаметилендиамина (полиамиды) и гексаметилендиизоцианата (полиуретаны) для определения в них гексаметилендиамина в диапазоне 0,005—0,5 мг/дм^3.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: гексаметилендиамин.

Название действующего вещества по ИЮПАК: гексан-1,6-диамин; 1,6-диаминогексан.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_6H_{16}N_2$.

Молекулярная масса: 116,21 г/моль.

Бесцветное кристаллическое вещество с характерным аминным запахом, похожим на пиперидин. Плотность 0,84 г/см^3. Температура плавления 42 °С, кипения – 205 °С. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Растворимость воде – 96 г/100 см^3. Перегоняется с водяным паром. Устойчив на воздухе, горюч, температура вспышки 93 °С.

1. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Показатель точности (граница относительной погрешности), %, $P = 0,95$	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, %
Водная вытяжка	от 0,005 до 0,5 вкл.	30	2,2	6	9

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	Предел обнаружения, мг/дм^3	Диапазон определяемых концентраций, мг/дм^3	Полнота извлечения вещества, %	Стандартное отклонение, %	Доверительный интервал среднего результата, ±, %
Водная вытяжка	0,005	0,005—0,5	96,50	4,8	2,8

2. Метод измерений

Методика основана на определении гексаметилендиамина с помощью капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным (ЭЗД) или масс-селективным детектором (МСД) после извлечения вещества из анализируемых образцов толуолом, обработки экстракта трифторуксусным ангидридом с образованием соответствующего диамида.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $3,4 \times 10^{-14}$ г/с и масс-селективным, автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,2 мг	ГОСТ Р 53228—08
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности ± 0,038 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные вместимостью 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микрошприц вместимостью 10 $мм^3$	
Микрошприц вместимостью 50 $мм^3$	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 100 и 250 $см^3$	ГОСТ 1770—74
pH-метр	

Примечание. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Гексаметилендиамин, содержание основного компонента 99,6 %	
Азот газообразный (99,999 %) в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05

Гелий вч, из баллона	ТУ 0271-001-45905715—02
Калий фосфорно-кислый однозамещенный, хч	ГОСТ 4198—75
Натрий серно-кислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий хлористый (хлорид натрия), хч	ГОСТ 4233—77
Толуол, хч, для хроматографии	ТУ 6-09-786—76
Трифторуксусный ангидрид, хч, для синтеза	

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Бумага индикаторная универсальная, pH 1-14	ТУ 6-09-1181—89
Воронки делительные цилиндрические вместимостью 10 и 25 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Воронки химические стеклянные конусные	ГОСТ 25336—82
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Колбы конические (плоскодонные) с пришлифованной пробкой вместимостью 250—300 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) вместимостью 10 и 50 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Стаканы химические с носиком вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стеклянные палочки	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающий вакуум до 10 мбар	
Термометр с диапазоном измерений от 0 до 55 °С и ценой деления 0,1 °С	ГОСТ 28498—90
Термостат суховоздушный, диапазон рабочей температуры до 55 °С, обеспечивающий поддержание заданной температуры с погрешностью не более 1 °С	
Холодильник водяной обратный	
Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 14 % цианпропилфенилполисилоксана и 86 % диметилполисилоксана, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	

Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % фенилполисилоксана и 95 % диметилполисилоксана, толщина пленки сорбента 0,25 мкм

Примечание. Допускается использование вспомогательных средств измерений, устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см^2), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576—03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают специалиста, прошедшего обучение, освоившего методику, владеющего техникой, имеющего опыт работы на жидкостном хроматографе и подтвердившего соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;

• выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: приготовление раствора гидроксида натрия, фосфатного буферного раствора, градуировочных растворов, растворов внесения, установление градуировочной характеристики.

7.1. Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 1 моль/дм^3 (1 М раствор)

В мерную колбу вместимостью 250 см^3, содержащую 100—150 см^3 бидистиллированной воды, помещают (10 ± 0,1) г натрия гидроксида, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.2. Приготовление 1 М фосфатного буферного раствора (pH 7)

В мерную колбу вместимостью 250 см^3, содержащую 100—150 см^3 бидистиллированной воды, помещают (34 ± 0,1) г калия фосфорно-кислого однозамещенного, доводят водой до метки, тщательно перемешивают. Контролируют pH раствора с помощью pH-метра, при необходимости доводят его значение до 7 с применением 1 М раствора гидроксида натрия.

7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. Исходный раствор гексаметилендиамина для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0100 г гексаметилендиамина, растворяют в 50—60 см^3 толуола, доводят толуолом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в темноте в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 3 месяцев.

7.3.2. Раствор № 1 трифторуксусного производного гексаметилендиамина для градуировки (концентрация гексаметилендиамина 5 мкг/см^3). В градуированную пробирку с пришлифованной пробкой вместимостью 10 см^3 помещают 5 см^3 исходного раствора гексаметилендиамина с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.3.1), вносят 50 мм^3 трифторуксусного ангидрида (с помощью микрошприца), перемешивают, помещают на 1 ч в термостат при 55 °С. Пробирку вынимают из термостата, охлаждают до комнатной температуры. Вносят 4 см^3 фосфатного буферного раствора, приготовленного по п. 7.2, перемешивают встряхиванием. После разделения слоев отбирают с помощью пипетки около

4 $см^3$ верхнего толуольного слоя, переносят его в чистую градуированную пробирку на 10 $см^3$, вносят в нее около 0,100 г безводного сульфата натрия для удаления следов влаги, оставляют на 4—5 мин.

Затем с помощью пипетки на 5 $см^3$ отбирают 2,5 $см^3$ раствора, переносят его в мерную колбу на 50 $см^3$, содержащую 20—30 $см^3$ толуола, доводят толуолом до метки. Получают раствор трифторуксусного производного гексаметилендиамина с концентрацией гексаметилендиамина 5 мкг/$см^3$.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение месяца.

7.3.3. Рабочие растворы № 2—8 производного гексаметилендиамина для градуировки (концентрация гексаметилендиамина 0,01—1,0 мкг/$см^3$).

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ помещают 5,0 $см^3$ градуировочного раствора производного гексаметилендиамина № 1 с концентрацией 5 мкг/$см^3$ (п. 7.3.2), доводят до метки толуолом, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор № 2 с концентрацией гексаметилендиамина 1,0 мкг/$см^3$.

В 4 мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ помещают по 5,0; 2,0; 1,0 и 0,5 $см^3$ градуировочного раствора производного гексаметилендиамина № 1 с концентрацией 5 мкг/$см^3$ (п. 7.3.2), доводят до метки толуолом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 3—6 с концентрацией гексаметилендиамина 0,5; 0,2; 0,1 и 0,05 мкг/$см^3$ соответственно.

В 2 мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ помещают по 1,0 и 0,5 $см^3$ градуировочного раствора производного гексаметилендиамина № 2 с концентрацией 1 мкг/$см^3$, доводят до метки толуолом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 7—8 с концентрацией гексаметилендиамина 0,02 и 0,01 мкг/$см^3$ соответственно.

Рабочие растворы хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение месяца.

7.4. Приготовление растворов внесения

7.4.1. Исходный раствор гексаметилендиамина для внесения (концентрация 100 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,0100 г гексаметилендиамина, растворяют в 50—60 $см^3$ бидистиллированной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.4.2. Рабочий раствор гексаметилендиамина для внесения (концентрация 5 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают

5,0 см^3 раствора внесения с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.4.1), доводят до метки бидистиллированной водой, тщательно перемешивают.

Растворы хранят в темноте в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 3 месяцев.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения вещества методом «внесено–найдено», а также контроле точности измерений методом «добавок».

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика трифторуксусного производного гексаметилендиамина от концентрации гексаметилендиамина в растворе, устанавливают методом абсолютной калибровки по 7 растворам для градуировки № 2—8 (условия хроматографирования по п. 9.1) или 5 растворам для градуировки № 2—6 (условия хроматиграфирования по п. 9.2).

В инжектор хроматографа вводят по 1 (анализ по п. 9.1) или 2 мм^3 (анализ по п. 9.2) каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по пп. 9.1 или 9.2. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков производного гексаметилендиамина, на основании которых строят градуировочную зависимость.

8. Подготовка пробы водной вытяжки для анализа, хранение

Водную вытяжку из изделий и материалов на основе гексаметилендиамина (полиамиды) и гексаметилендиизоцианата (полиуретаны) готовят в соответствии с технической документацией на получение каждого вида полимерной продукции.

Вытяжку из полимерного материала хранят в химически чистой емкости с притертой пробкой в защищенном от света месте. Объем отобранной пробы должен быть не менее 15 см^3. Срок хранения проб – 10 дней в холодильнике (в темноте) в герметично закрытой таре, заполненной под пробку.

При исследовании вытяжек на основе разбавленных водных растворов кислот (уксусной, лимонной, молочной), пробу перед анализом нейтрализуют 1 М раствором гидроксида натрия до pH 8—9 (контроль по индикаторной бумаге).

9. Выполнение определения

Пробу водной вытяжки объемом 4 см^3 помещают в делительную воронку вместимостью 10 см^3, вносят 0,5 г хлористого натрия, переме-

шивают до полного растворения соли. Вносят в воронку 2 $см^3$ толуола, интенсивно встряхивают в течение 3 мин. После разделения фаз, верхний толуольный слой переносят в градуированную пробирку на 10 $см^3$. Экстракцию гексаметилендиамина повторяют еще дважды порциями толуола по 2 $см^3$ и встряхивают в течение 3 мин.

В пробирку с объединенным толуольным экстрактом вносят 20 $мм^3$ трифторуксусного ангидрида (с помощью микрошприца), перемешивают, помещают на 1 ч в термостат при 55 °С. Пробирку вынимают из термостата, охлаждают до комнатной температуры. Вносят 4 $см^3$ фосфатного буферного раствора, приготовленного по п. 7.2, перемешивают встряхиванием вверх–вниз в течение 1 мин. После разделения слоев отбирают с помощью пипетки около 5 $см^3$ верхнего толуольного слоя, переносят его в чистую градуированную пробирку на 10 $см^3$, вносят в нее около 0,100 г безводного сульфата натрия для удаления следов влаги, оставляют на 4—5 мин.

Затем с помощью пипетки на 5 $см^3$ отбирают 3 $см^3$ раствора (½ часть толуольного экстракта), переносят его в круглодонную колбу для упаривания вместимостью 10 $см^3$, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре 40—45 °С до влажного остатка. Остаток растворяют в 1 $см^3$ толуола и анализируют на содержание гексаметилендиамина по п. 9.1. При анализе по п. 9.2 остаток растворяют в 0,2 $см^3$ толуола.

Условия хроматографирования

9.1. Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $3{,}4 \times 10^{-14}$ г/с, автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой.

Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 14 % цианпропилфенилполисилоксана и 86 % диметилполисилоксана, толщина пленки сорбента 0,25 мкм.

Температура: детектора 300 °С;
испарителя 280 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 100 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 25 градусов в минуту до температуры 270 °С, выдержка 3 мин.

Газ-носитель – азот, поток 1,0 $см^3$/мин, средняя линейная скорость: 27 см/с, давление 99,5 кПа.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0,01—1,0 нг.

9.2. Газовый хроматограф, снабженный масс-селективным детектором, автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой.

Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % фенилполисилоксана и 95 % диметилполисилоксана, толщина пленки сорбента 0,25 мкм.

Температура: детектора – 300 °С;

квадруполя – 150 °С, источника – 230 °С, переходной камеры – 280 °С.

Температура испарителя: 280 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 100 °С, выдержка 3 мин, нагрев колонки со скоростью 25 градусов в минуту до температуры 270 °С, выдержка 2 мин.

Газ 1 (гелий): поток в колонке 1,0 $см^3$/мин; средняя линейная скорость: 37 см/с, давление 72,5 кПа.

Количественный расчет по иону m/z 126.

Хроматографируемый объем: 2 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0,1—1,0 нг.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков производного вещества, находят среднее значение, с помощью градуировочной характеристики определяют концентрацию гексаметилендиамина в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют толуолом не более, чем в 50 раз.

10. Обработка результатов анализа

Содержание гексаметилендиамина в пробе (X, мг/$дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V \cdot K}{W}, \text{ где}$$

C – концентрация гексаметилендиамина, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика трифторуксусного производного, мкг/$см^3$;

V – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

W – объем анализируемого образца, $см^3$;

K – коэффициент, учитывающий объем аликвоты, взятый для анализа, равен 2.

11. Проверка приемлемости результатов параллельных определений

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предел повторяемости:

$$\frac{2\cdot|X_1 - X_2|\cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r, \text{ где} \qquad (1)$$

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

r – значение предела повторяемости (табл. 1), при этом $r = 2{,}8\sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

Примечание. Идентификация и расчет концентрации вещества в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

12. Оформление результатов

Результат анализа представляют в виде:

$(\bar{X} \pm \Delta)$ мг/дм^3 при вероятности $P = 0{,}95$, где

$\bar{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/дм^3;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/дм^3:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание гексаметилендиамина в пробе водной вытяжки менее 0,005 мг/дм*^{3}*».

* – 0,005 мг/дм^3 – предел обнаружения.

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-6—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание гексаметилендиамина в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,01 до 1,0 мкг/см^3 (0,05—1,0 мкг/см^3 при масс-спектрометрическом детектировании).

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \leq B, \text{ где}$$

X – концентрация гексаметилендиамина в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора гексаметилендиамина, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (равен 10 % при $P = 0,95$).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, 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 градуировочных растворов гексаметилендиамина, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.5.

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом «добавок».

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д \geq \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'}, \text{ где}$$

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/дм^3, при этом:

$$\Delta_л = \pm 0,84\ \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/дм^3:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно, мг/дм^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}'} + \Delta^2_{л,\bar{X}}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (2)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предел воспроизводимости (R):

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le R, \text{ где} \qquad (3)$$

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/дм^3;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

Если выполняется условие (3), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и по возможности их устраняют.

Газохроматографическое определение гексаметилендиамина в водных вытяжках из полимерных материалов, применяемых в пищевой промышленности

Методические указания
МУК 4.1.3086—13

Редактор Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 3.10.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0
Тираж 200 экз. Заказ 55

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс (495)952-50-89

gost.e-ecolog.ru