

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

Учреждение-разработчик:

ГУ Республиканский научно-практический центр гигиены, отдел физико-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 хроматографии 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/дм³.

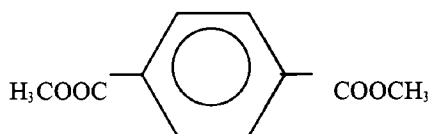
1. Краткая характеристика вещества

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

Брутто формула: C₆H₄(COOCH₃)₂

Молекулярная масса 194,19

Структурная формула:



Диметилтерефталат - белый кристаллический порошок удельного веса 1,630 г/см³, с температурой плавления - 140,6⁰С и температурой кипения - 288⁰С.

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.

Диметилтерефталат 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/дм³.

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/дм³. 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

Меры массы, Г-2-210

Пипетки 1-1-2-1 ,1-1-2-10

Микрошприц МШ-10

ГОСТ 24104-2001

ГОСТ 7328-82

ГОСТ 29227-91

ТУ 2-833-106

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

3.3. Вспомогательные устройства.

Колонка хроматографическая стеклянная (100 x 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 ректифицированный	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 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление 84,0 – 106,7 кПа (630-800 мм.рт.ст.);
- влажность воздуха при температуре 25°C 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 $20\text{--}30\text{ см}^3/\text{мин}$ сначала при программировании температуры от 50 до 250°C , со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$, а затем в изотермическом режиме при 250°C в течение 12 часов, после чего колонку охлаждают, присоединяют к детектору и стабилизируют при 200°C 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 $1,0\text{ мг}/\text{см}^3$.

$0,05\text{ г}$ диметилтерефталата помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , растворяют в этиловом спирте и доводят до метки этиловым спиртом; 1 см^3 раствора содержит $1,0\text{ мг}$ 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 $75\text{ мкг}/\text{см}^3$ готовят из основного стандартного раствора № 1. $7,5\text{ см}^3$ 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 $0,6\text{ см}^3$ рабочего стандартного раствора № 2 с концентрацией ДМТ $75\text{ мкг}/\text{см}^3$ 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 $4,5\text{ мкг}/\text{см}^3$.

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 ⁰ С
Температура испарителя	250 ⁰ С
Температура детектора	200 ⁰ 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

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_{cp} в пяти сериях параллельных определений для каждого градуировочного раствора. Допустимое расхождение между любыми пиками параллельных измерений не должно превышать 5,4%.

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

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

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

a_i - градуировочный коэффициент, мкг/мм;

c - содержание ДМТ в 1 см³ гексанового экстракта, мкг;

h_{cp} - 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 превышать 5%, а затем находят ее среднюю величину по формуле:

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

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 см³ модельной среды, после контакта с полимерным материалом, пипеткой вместимостью 10 см³ вносят в пробирки вместимостью 15 см³ и добавляют к ним пипеткой вместимостью 1 см³ по 1 см³ 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 C (мкг/см³, мг/дм³) рассчитывают по формуле:

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

h - высота пика ДМТ, мм;

a - градуировочный коэффициент по ДМТ, мкг/мм;

10 - объем пробы, взятой для анализа, см³.

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:

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

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

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 K , %
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:

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

X – концентрация ДМТ контрольного измерения, мг/дм³;

C – известная концентрация градуировочной смеси ДМТ, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мг/дм³;

12 – погрешность градуировочной характеристики для ДМТ, %;

Если величина расхождения (A) 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:

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

d – норматив сходимости (табл. 1);

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/дм³.

Если $d_k \leq d$, 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 контрольная проба подлежит повторному измерению. При повторном превышении указанного норматива необходимо выяснить причины, приводящие к неудовлетворительным 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_1 , равного расхождению двух результатов измерений – первичного (\bar{X}_1) и повторного (\bar{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_1 рассчитывают по формуле:

$$D_1 = \bar{X}_1 - \bar{X}_2 \quad (9), \quad D_1 = \frac{D_1 \times 100}{X_{cp}} \quad (10), \quad \text{где}$$

\bar{X}_1 – первичный результат измерения рабочей пробы;

\bar{X}_2 – повторный результат измерения рабочей пробы.

Примечание [НВ1]:

Величины \bar{X}_1 и \bar{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. При 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_k) между найденной $/ X_{пр,доб} - X_{пр} /$ и введенной ($C_{доб}$) концентрацией добавки не должна превышать по абсолютной величине значения норматива точности K (табл. 1).

$$K_k = / X_{пр,доб} - X_{пр} - C_{доб} / < K \quad (11)$$

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

$$K_{k,отн} = \frac{K_k \times 100}{C_{доб}} \quad (12)$$

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

Если $/ K_k / > K$, 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.