Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение в атмосферном воздухе летучих компонентов ароматизаторов при производстве жевательной резинки

Методические указания
МУК 4.1.2325—08

Издание официальное

Москва • 2008

орфоэпиця

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение в атмосферном воздухе летучих компонентов ароматизаторов при производстве жевательной резинки

Методические указания
МУК 4.1.5.2325—08

ББК 51.21
Х94

Х94 **Хромато-масс-спектрометрическое определение в атмосферном воздухе летучих компонентов ароматизаторов при производстве жевательной резинки: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—22 с.**

ISBN 5—7508—0786—X

1. Разработаны ГУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН (д. б. н., проф. А. Г. Малышева, к.х.н. А. А. Беззубов., к. х. н. Н. Ю. Козлова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 06 декабря 2007 г. № 3).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 28 января 2008 г.

4. Введены в действие с 24 апреля 2008 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 5—7508—0786—X

© Роспотребнадзор, 2008
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008

Содержание

Предисловие 4
1. Область применения 5
2. Общие положения 5
3. Физико-химические и токсикологические свойства, гигиенический норматив 6
4. Метрологическая характеристика 8
5. Метод измерений 8
6. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы 9
7. Требования безопасности 10
8. Требования к квалификации оператора 11
9. Условия измерений 11
10. Подготовка к выполнению измерений 11
11. Выполнение измерений 18
12. Вычисление результатов измерений 20
13. Оформление результатов измерений 20
14. Контроль погрешности измерений 20
15. Литература 22

Предисловие

Ароматизаторы – душистые вещества, обладающие специфическим, в основном приятным запахом, применяются в пищевой промышленности, медицине, парфюмерно-косметическом производстве, используются в качестве полупродуктов в химическом синтезе.

Основным источником ароматизаторов являются эфирные масла, выделяемые из растительного сырья, а также их аналоги, получаемые путем химического синтеза. По своей природе ароматизаторы относятся к терпеноидам (моно- и сесквитерпенам), сложным эфирам, альдегидам и кетонам, спиртам, а также производным ароматических углеводородов.

В производстве жевательной резинки используются различные ароматизаторы, придающие ей ароматы мяты, клубники, лимона, яблок, малины и т. д. Проведенный нами хромато-масс-спектрометрический анализ около 30 различных ароматизаторов, применяемых в производстве жевательной резинки, показал наличие в их составе до 100 и более химических веществ. Среди них терпеноиды, включая моно- и сесквитерпеновые углеводороды и кислородсодержащие монотерпены, спирты, карбонильные соединения, сложные эфиры, ароматические углеводороды, моно-, ди- и триацетаты глицерина, ангидриды янтарной кислоты и др.

Анализ компонентного и группового состава широкого спектра ароматизаторов, применяемых при производстве жевательной резинки, с учетом комплекса критериев (уровень концентраций, распространенность, специфичность) позволил выделить 22 приоритетных для контроля органических соединения, поступающих в атмосферный воздух в процессе производства жевательной резинки. К ним относятся терпеновые углеводороды (лимонен, α- и β-пинены, оцимен, β-фелландрен, 3-карен, мирцен и кариофиллен), кислородсодержащие терпены (ментол, линалоол, цинеол, цитраль и ментон), сложные эфиры (ацетаты ментола, изоамилового, гексилового и гептилового спиртов, этиловые эфиры бутановой и гексановой кислот и триацетат глицерина), ангидрид 3-метилянтарной кислоты и п-цимол.

Население в жилой зоне вблизи расположения производств на основе использования ароматизаторов, несмотря на приятный запах, нередко предъявляет жалобы на его присутствие в атмосферном воздухе. Для гигиенической оценки опасности влияния на здоровье человека душистых веществ установлен гигиенический норматив ($ПДК_{м.р.}$) летучих компонентов ароматизаторов, применяемых в производстве жевательной резинки, в атмосферном воздухе населенных мест. Методические указания предназначены для контроля загрязнения атмосферного воздуха вблизи расположения производств жевательной резинки.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главный государственный санитарный врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
28 января 2008 г.
Дата введения: 24 апреля 2008 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение в атмосферном воздухе летучих компонентов ароматизаторов при производстве жевательной резинки

Методические указания МУК 4.1.2325—08

1. Область применения

Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению в атмосферном воздухе летучих компонентов ароматизаторов при производстве жевательной резинки предназначены для использования лабораториями центров гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, санитарных лабораторий промышленных предприятий, научно-исследовательских институтов, работающих в области гигиены окружающей среды. Методические указания разработаны с целью обеспечения аналитического контроля загрязнения атмосферного воздуха в районах производства жевательной резинки.

2. Общие положения

Настоящие методические указания устанавливают количественный хромато-масс-спектрометрический анализ атмосферного воздуха для определения в нем летучих компонентов ароматизаторов при производстве жевательной резинки, в диапазоне концентраций 0,016—0,16 мг/м^3 для терпеновых углеводородов (лимонена, α- и β-пиненов, оцимена, β-фелландрена, 3-карена, мирцена и кариофиллена), кислородсодержащих терпенов (ментола, линалоола, цинеола, цитраля и ментона), сложных эфиров (ацетатов ментола, изоамилового, гексилового и гептилово-

го спиртов, этиловых эфиров бутановой и гексановой кислот и триацетата глицерина), ангидрида 3-метилянтарной кислоты и п-цимола.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—96 «Методики выполнения измерений» [1]. Методические указания одобрены и рекомендованы к практическому применению на бюро секции по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды при Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды» и бюро Комиссии по государственному санитарно-гигиеническому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Физико-химические и токсикологические свойства, гигиенический норматив

Физико-химические свойства летучих компонентов ароматизаторов при производстве жевательной резинки, представлены в табл. 1.

Терпеноиды, приведенные в табл. 1, за исключением ментола, являются бесцветными или слабоокрашенными жидкостями со своеобразным, часто приятным запахом мяты, лимона, хвои сосны, камфоры и др. По химическим свойствам эти вещества весьма неустойчивы, на свету в присутствии кислорода воздуха легко изомеризуются, окисляются и полимеризуются.

Сложные эфиры, входящие в состав ароматизаторов при производстве жевательной резинки, представляют собой бесцветные жидкости с приятным фруктовым запахом. По химическим свойствам в отсутствии влаги относительно стабильны к нагреванию, термически устойчивы. В присутствии кислот и щелочей легко гидролизуются до соответствующих кислот и спиртов.

Токсикологические свойства.

Терпеноиды по общему характеру влияния на здоровье человека близки к действию летучих наркотиков (углеводородов, эфиров и др.). В высоких концентрациях их пары также действуют наркотически, часто отмечаются поражения почек (нефриты). Даже невысокие приятно действующие концентрации этих веществ могут вызвать головную боль, головокружение и даже невралгию [2].

Сложные эфиры обладают наркотическими свойствами. Они часто гидролизуются в организме, поэтому характер их действия зависит от образующихся из них кислот и спиртов [2].

Максимально разовая предельно допустимая концентрация $ПДК_{м.р.}$ в атмосферном воздухе летучих компонентов ароматизаторов при производстве жевательной резинки, составляет 0,02 мг/м^3.

Таблица 1

Физико-химические свойства летучих веществ ароматизаторов при производстве жевательной резинки

№	Вещество	Структурная формула	Мол.масса	Уд.масса, г/см³	$T_{пл.}$, °C	$T_{кип.}$, °C	Растворимость, г/дм³			Характеристические ионы, m/Z
							вода	спирт	эфир	
1	Лимонен	$C_{10}H_{16}$	136,23	0,84	–	175—176	н.р.	р.	р.	68,93,121,136
2	β-Фелландрен	$C_{10}H_{16}$	136,23	0,84	–	175—177	н.р.	р.	р.	77,93,121,136
3	3-Карен	$C_{10}H_{16}$	136,23	0,86	–	169—170	н.р.	р.	р.	77,93,121,136
4	Кариофиллен	$C_{15}H_{24}$	204,35	0,91	–	118—119/10	н.р.	р.	р.	41,69,93,133,204
5	α-Пинен	$C_{10}H_{16}$	136,23	0,86	–	156	н.р.	р.	р.	77,93,121,136
6	β-Пинен	$C_{10}H_{16}$	136,23	0,87	–	166	н.р.	р.	р.	69,77,93,121,136
7	Мирцен	$C_{10}H_{16}$	136,23	0,80	–	168	н.р.	р.	р.	41,69,93,121,136
8	Оцимен	$C_{10}H_{16}$	136,23	0,80	–	176—178	н.р.	р.	р.	77,93,121,136
9	Ментол	$C_{10}H_{20}O$	154,26	1,46	38,0	216	н.р.	р.	р.	95,113,138,156
10	Ментон	$C_{10}H_{18}O$	154,24	0,90	–7,0	210	т.р.	р.	р.	69,112,139,154
11	Линалоол	$C_{10}H_{18}O$	154,24	0,87	–	197—199	н.р.	р.	р.	71,93,121,136,154
12	Цитраль	$C_{10}H_{16}O$	152,23	0,89	–	228—229	н.р.	р.	р.	41,69,84,137,152
13	Цинеол	$C_{10}H_{18}O$	154,24	0,93	1,0	176—177	2,0	р.	р.	43,74,84,108,139,154
14	п-Цимол	$C_{10}H_{14}$	134,21	0,86	–68,0	177,1	н.р.	р.	р.	77,91,119,134
15	Изоамилацетат	$C_7H_{14}O_2$	130,19	0,87	–78,5	138—140	1,6	∞	∞	43,55,70,87,130
16	Гексилацетат	$C_8H_{16}O_2$	144,22	0,93	–	169	н.р.	л.р.	л.р.	43,56,61,84
17	Гептилацетат	$C_9H_{18}O_2$	158,24	0,89	–	192	н.р.	р.	р.	43,56,61,18
18	Этилбутират	$C_6H_{12}O_2$	116,16	0,88	–93,3	119—121	6,8	р.	р.	43,71,83,116
19	Этилгексаноат	$C_8H_{16}O_2$	144,22	0,87	–67,5	168	0,015	р.	р.	60,70,88,93,144
20	Триацетат глицерина	$C_9H_{14}O_6$	218,21	1,16	–78	259	71,7	∞	∞	43,103,116,145,153
21	Ангидрид 3-метилянтарной кислоты	$C_5H_6O_3$	114,10	1,22	33—35	238—240	-	р.	р.	39,40,53,68,112
22	Ментилацетат	$C_{12}H_{22}O_2$	208,13	0,92	–	227	-	р.	р.	81,95,109,123,138

Примечание: р – растворим; н.р. – не растворим; л.р. – легко растворим; ∞ – растворяется во всех отношениях; т.р. – трудно растворим

4. Метрологическая характеристика

Таблица 2

Диапазоны измерений, значения точности (правильности и прецизионности) методики

Диапазон измерений концентраций летучих компонентов ароматизаторов, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r,%	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики при доверительной вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta$ %
0,016—0,16	8,0	11,0	22

Таблица 3

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений концентраций летучих компонентов ароматизаторов, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R %
0,016—0,16	22,0	31,0

5. Метод измерений

Измерение летучих компонентов ароматизаторов при производстве жевательной резинки основано на улавливании их из атмосферного воздуха и концентрировании на твердом сорбенте, экстракции диэтиловым эфиром, упаривании до органического масла, реэкстракции этанолом, газохроматографическом разделении на капиллярной колонке, идентификации по масс-спектрам и временам выхода, количественному определению индивидуальных веществ с использованием градуировочных растворов и суммированию концентраций идентифицированных веществ для последующей гигиенической оценки загрязнения атмосферного воздуха в соответствии с ПДК$_{м.р.}$.

Нижний предел измерения суммарной концентрации летучих веществ в анализируемом объеме пробы 0,0154 мкг.

Определению не мешают другие органические вещества. Продолжительность проведения хромато-масс-спектрометрического анализа 36 мин.

6. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

6.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с масс-селективным детектором и программным обеспечением типа HPG 1034 VS Chem Station (серии DOS)	
Библиотека NBS-54	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—01
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770—74 ГОСТ 25336—82
Микрошприц МШ-10 М	ГОСТ 8043—75
Коническая стеклянная емкость на 100 мм^3 фирма Agilent Technologies кат.№5183-2085 (2005—2006 г.)	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2	ГОСТ 215—73
Электроаспиратор ПУ-2ЭП или аналогичный	

6.2. Вспомогательные устройства

Колонка кварцевая капиллярная длиной 30 м внутренним диаметром 0,25 мм с нанесенной жидкой фазой SPB-1, толщина пленки 1,0 мкм	
Трубки сорбционные из молибденового стекла длиной 100 мм внутренним диаметром 4 мм	
Шкаф сушильный электрический типа 2В-151	ТУ 64-1-1411—72
Дистиллятор	ТУ 61-1-721—79
Холодильник	
Эксикатор	

6.3. Материалы

Гелий газообразный марки А в баллоне	ТУ 51-940—80
Азот газообразный в баллоне	ГОСТ 9293—74
Заглушки из фторопласта или силиконовый шланг со стеклянными пробками	
Мешочки для активированного угля	
Стекловата	

6.4. Реактивы

Диэтиловый эфир, чда	ТУ 2600-001-43852015—02
Этанол, хч	ГОСТ 18300—72
Силохром С-120, фракция 0,35—0,5мм	ТУ 6-09-17-48—82
Молекулярные сита 5А	
Силикагель КСК, крупнозернистый	
Уголь активированный любой марки	
Лимонен, ч	ТУ 18-16-118—63
Линалоол, ч	ТУ 18-16-236—85
Цитраль, ч	ТУ 18-16-41—84
Ментол, ч	ФС 42-1866—82
Ментилацетат, ч	ТУ 18-16-178—84
Изоамилацетат, ч	ТУ 18-16-155—83
Этилбутират, ч	ТУ 6-09-18-29—77
Триацетат глицерина, чда	ТУ 6-09-4960—81
Ангидрид 3-метилянтарной кислоты кат. № М8, 140-3, фирма Алдрич	
п-Цимол, ч	ТУ 6-09-14-1788—85
Бихромат калия, чда	ГОСТ 4220—75
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204—77
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72

Допускается использование других средств измерения, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже приведенных выше.

7. Требования безопасности

7.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88 .

7.2. При выполнении измерений концентраций веществ с использованием хромато-масс-спектрометра и электроаспиратора следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

7.3. Все работы с веществами следует проводить в вытяжном шкафу с включенной вентиляцией, избегая их попадания на кожу и в органы дыхания.

8. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов на хромато-масс-спектрометре допускают лиц, имеющих квалификационную группу не ниже четвертой при работе на установках, находящихся под высоким напряжением, прошедших курс обучения и знающих устройство и правила эксплуатации прибора.

9. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

9.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха 20 ± 5 °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

9.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе с масс-селективным детектором проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

10. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы:

- подготовка хроматографической колонки
- подготовка сорбента
- подготовка стеклянной посуды
- подготовка сорбционных трубок
- приготовление растворов для градуировки
- установление градуировочной характеристики
- отбор проб

10.1. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку подсоединяют к испарителю хроматографа и нагревают термостат в течение 4-х часов, постепенно повышая температуру с 65 °С до температуры 270 °С. После чего подсоединяют выходной конец колонки к интерфейсу масс-селективного детектора и проверяют нулевую линию. При отсутствии флуктуаций приступают к работе.

10.2 Подготовка сорбента

Силохром С-120 промывают тремя порциями этанола, подсушивают на воздухе под тягой и прогревают в сушильном шкафу при 250 °С в течение 4-х часов в токе азота. Азот предварительно пропускают через молекулярное сито 5А. После охлаждения до комнатной температуры силохром С-120 помещают в склянку с притертой пробкой и хранят в эксикаторе.

10.3. Подготовка стеклянной посуды

Стеклянную посуду тщательно моют хромпиком, промывают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

10.4 Подготовка сорбционных трубок

В сорбционную трубку помещают 0,1 г силохрома С-120, уплотняют стекловатой или стекловолокном, закрывают тефлоновыми заглушками или силиконовым шлангом со стеклянными пробками. Трубки хранят в эксикаторе, на дно которого положен силикагель, а по бокам – мешочки с активированным углем.

Стекловолокно или стекловату промывают разбавленной (1 : 1) серной кислотой, дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

10.5 Приготовление растворов для градуировки

Исходный раствор лимонена № 1 (с = 1,92 мг/см^3). 192,0 мг лимонена вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

Исходный раствор лимонена № 2 (с = 0,192 мг/см^3). 10 см^3 исходного раствора лимонена № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике

Рабочий раствор лимонена № 1 (с = 0,0192 мг/см^3) 10,0 см^3 исходного раствора лимонена № 2 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 7 дней в холодильнике.

Рабочий раствор лимонена № 2 (с = 0,384 мг/см^3) 20,0 см^3 исходного раствора лимонена № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

Исходный раствор линалоола № 1 (с = 1,92 мг/см³). 192,0 мг линалоола вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

Исходный раствор линалоола № 2 (с = 0,192 мг/см³). 10 см³ исходного раствора линалоола № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике

Рабочий раствор линалоола № 1 (с = 0,0192 мг/см³) 10,0 см³ исходного раствора линалоола № 2 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 7 дней в холодильнике.

Рабочий раствор линалоола № 2 (с = 0,384 мг/см³) 20,0 см³ исходного раствора линалоола № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

Исходный раствор цитраля № 1 (с = 1,92 мг/см³). 192,0 мг цитраля вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

Исходный раствор цитраля № 2 (с = 0,192 мг/см³). 10 см³ исходного раствора цитраля № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике

Рабочий раствор цитраля № 1 (с = 0,0192 мг/см³) 10,0 см³ исходного раствора цитраля № 2 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 7 дней в холодильнике.

Рабочий раствор цитраля № 2 (с = 0,384 мг/см³) 20,0 см³ исходного раствора цитраля № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике

Исходный раствор ментола № 1 (с = 1,92 мг/см³). 192,0 мг ментола вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

Исходный раствор ментола № 2 (с = 0,192 мг/см³). 10 см³ исходного раствора ментола № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике

Рабочий раствор ментола № 1 (с = 0,0192 мг/см³) 10,0 см³ исходного раствора ментола № 2 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 7 дней в холодильнике.

Рабочий раствор ментола № 2 (с = 0,384 мг/см³) 20,0 см³ исходного раствора ментола № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике

Исходный раствор ментилацетата № 1 (с = 1,92 мг/см³). 192,0 мг ментилацетата вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

Исходный раствор ментилацетата № 2 (с = 0,192 мг/см³). 10 см³ исходного раствора ментилацетата № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике

Рабочий раствор ментилацетата № 1 (с = 0,0192 мг/см³) 10,0 см³ исходного раствора ментилацетата № 2 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 7 дней в холодильнике.

Рабочий раствор ментилацетата № 2 (с = 0,384 мг/см³) 20,0 см³ исходного раствора ментилацетата № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике

Исходный раствор изоамилацетата № 1 (с = 1,92 мг/см³). 192,0 мг изоамилацетата вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

Исходный раствор изоамилацетата № 2 (с = 0,192 мг/см³). 10 см³ исходного раствора изоамилацетата № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике

Рабочий раствор изоамилацетата № 1 (с = 0,0192 мг/см³) 10,0 см³ исходного раствора изоамилацетата № 2 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 7 дней в холодильнике.

Рабочий раствор изоамилацетата № 2 (с = 0,384 мг/см³) 20,0 см³ исходного раствора изоамилацетата № 1 помещают в мерную колбу вме-

стимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике

Исходный раствор этилбутирата № 1 (с = 1,92 мг/см^3). 192,0 мг этилбутирата вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

Исходный раствор этилбутирата №2 (с=0,192 мг/см^3). 10 см^3 исходного раствора этилбутирата № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике

Рабочий раствор этилбутирата № 1 (с = 0,0192 мг/см^3). 10,0 см^3 исходного раствора этилбутирата № 2 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 7 дней в холодильнике.

Рабочий раствор этилбутирата № 2 (с = 0,384 мг/см^3) 20,0 см^3 исходного раствора этилбутирата № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике

Исходный раствор триацетата глицерина № 1 (с = 1,92 мг/см^3). 192,0 мг триацетата глицерина вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

Исходный раствор триацетата глицерина № 2 (с = 0,192 мг/см^3). 10 см^3 исходного раствора триацетата глицерина № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике

Рабочий раствор триацетата глицерина № 1 (с = 0,0192 мг/см^3) 10,0 см^3 исходного раствора триацетата глицерина № 2 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 7 дней в холодильнике.

Рабочий раствор триацетата глицерина № 2 (с = 0,384 мг/см^3) 20,0 см^3 исходного раствора триацетата глицерина № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике

Исходный раствор ангидрида 3-метилянтарной кислоты № 1 (с = 1,92 мг/см^3). 192,0 мг ангидрида 3-метилянтарной кислоты вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

Исходный раствор ангидрида 3-метилянтарной кислоты № 2 (с = 0,192 мг/см³). 10 см³ исходного раствора ангидрида 3-метилянтарной кислоты № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

Рабочий раствор ангидрида 3-метилянтарной кислоты № 1 (с = 0,0192 мг/см³) 10,0 см³ исходного раствора ангидрида 3-метилянтарной кислоты № 2 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 7 дней в холодильнике.

Рабочий раствор ангидрида 3-метилянтарной кислоты № 2 (с = 0,384 мг/см³) 20,0 см³ исходного раствора ангидрида 3-метилянтарной кислоты № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

Исходный раствор п-цимола № 1 (с = 1,92 мг/см³). 192,0 мг п-цимола вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

Исходный раствор п-цимола № 2 (с = 0,192 мг/см³). 10 см³ исходного раствора п-цимола № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике

Рабочий раствор п-цимола № 1 (с = 0,0192 мг/см³) 10,0 см³ исходного раствора п-цимола № 2 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 7 дней в холодильнике.

Рабочий раствор п-цимола № 2 (с = 0,384 мг/см³) 20,0 см³ исходного раствора п-цимола № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора 14 дней в холодильнике.

10.6 Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на рабочих растворах № 1 и № 2 соответствующих летучих веществ ароматизаторов. Она выражает зависимость суммарной площади индивидуальных характеристических ионов этих веществ (безразмерные единицы) от их количества в мкг и строится по 6 сериям рабочих растворов.

Таблица 4

Объемы рабочих растворов для установления градуировочной характеристики при определении концентраций летучих веществ ароматизаторов при производстве жевательной резинки

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора № 1 (с = 0,0192 мкг/см^3), мм^3	0	2,0	10,0	20,0	0	0	0
Объем рабочего раствора № 2 (с = 0,384 мг/см^3) мм^3	0	0	0	0	2,0	4,0	5,0
Содержание вещества в 4 мм^3, мкг	0	0,0154	0,0768	0,154	0,307	0,614	0,768
Концентрация вещества в атмосферном воздухе, мг/м^3	0	0,0032	0,016	0,032	0,064	0,128	0,16

При построении градуировочной характеристики в сорбционные трубки, предварительно вынув стекловату или стекловолокно, на силохром С-120 наносят микрошприцем рабочие растворы № 1 и № 2 в соответствии с табл. 4, закрывают стекловатой или стекловолокном и с другого конца приливают пипеткой по каплям диэтиловый эфир в количестве 1,5 см^3. Элюат собирают в микрососуд с узким коническим дном и упаривают диэтиловый эфир на водяной бане при 45 °С. Остаток растворяют 10 мм^3 этанола и 4 мм^3 анализируют на газовом хроматографе с масс-селективным детектором.

Условия проведения хромато-масс-спектрометрического анализа:

Температура испарителя – 220 °С

Температура интерфейса – 280 °С

Температура хроматографической колонки 4 мин изотермически при температуре 65 °С, затем нагрев со скоростью 5 °С/мин до 180 °С, после чего нагрев со скоростью 10°/мин до 270 °С.

Время задержки деления потока при вводе пробы – 0,5 мин

Скорость потока газа-носителя (гелия) постоянная – 0,410 см^3/мин

Общее время анализа – 36 мин

Масс-спектры электронного удара веществ получают при:

Энергии электронного удара – 70 эВ

Температуре масс-селективного детектора – 174 °С

Число сканирований в секунду – 1,2

Число выборок – 2

Ток эмиссии – 50 мкА

Времена выхода летучих компонентов ароматизаторов:

этилбутират	– 8,64 мин
изоамилацетат	– 11,3 мин

ангидрид 3-метилянтарной кислоты	– 12,92 мин
α-пинена	– 14,18 мин
β-пинена	– 15,50 мин
этилгексаноат	– 15,57 мин
β-мирцен	– 15,78 мин
гексилацетат	– 16,05 мин
п-цимол	– 16,86 мин
лимонен	– 17,19 мин
цинеол	– 17,26 мин
оцимен	– 18,05 мин
β-фелландрен	– 18,12 мин
3-карен	– 18,25 мин
линалоол	– 19,26 мин
ментон	– 21,10 мин
ментол	– 21,82 мин
цитраль	– 24,11 мин
ментилацетат	– 25,27 мин
триацетат глицерина	– 25,70 мин
кариофиллен	– 29,27 мин

На полученной хроматограмме идентифицируют по масс-спектрам летучие вещества, ароматизаторов, измеряют площади пиков и по результатам 6 серий строят градуировочную характеристику. Градуировку проверяют 1 раз в квартал.

10.7 Отбор проб

Отбор проб атмосферного воздуха проводят согласно ГОСТ 17.2.3.01—86. Воздух аспирируют с помощью электроаспиратора через сорбционную трубку со скоростью 0,4 дм^3/мин в течение 30 мин. Объем отобранного воздуха 12 дм^3. Трубки с отобранными пробами закрывают заглушками. Срок хранения отобранных проб в холодильнике не более 3-х дней.

11. Выполнение измерений

Летучие компоненты ароматизаторов,, сконцентрированные на твердом сорбенте, элюируют диэтиловым эфиром, упариват его на водяной бане, добавляют к остатку 10 мм^3 этанола, и 4 мм^3 раствора анализируют как описано в п. 10.6. Рассчитывают площади пиков веществ, по градуировочным характеристикам определяют их содержание в пробе и суммируют.

На рисунке приведена хромато-масс-спектрограмма летучей фракции над модельной смесью наиболее широко распространенных ароматизаторов, используемых в производстве жевательной резинки.

File : C:\HPCHEM\1\DATA\DIROL27.D
Operator :
Acquired : 8 May 107 11:37 am using AcqMethod KARB1
Instrument : 5972 - In
Sample Name:
Misc Info :
Vial Number: 1

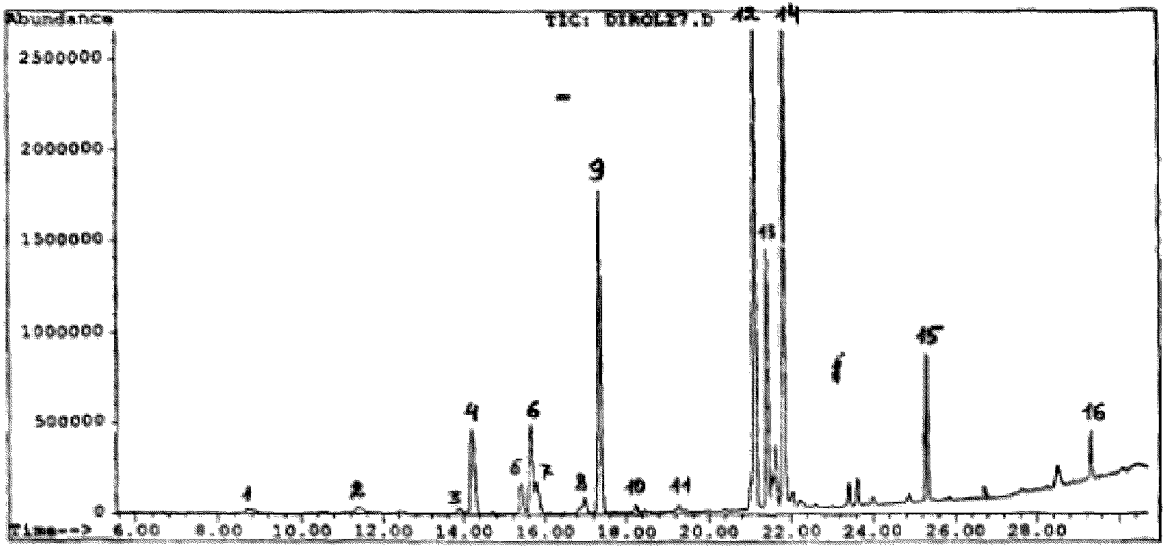

Рис. Хроматограмма летучей фракции над модельной смесью ряда наиболее распространенных ароматизаторов, используемых в производстве жевательной резинки.

1 – этилбутират, 2 – изоамилацетат, 3 – α-терпинен, 4 – α-пинен, 5 – α-фелландрен, 6 – β-пинен, 7 – β-мирцен, 8 – п-цимол, 9 – лимонен, 10 – 3-карен, 11 – линалоол, 12 – ментон, 13 – изоментон, 14 – ментол, 15 – ментилацетат, 16 – кариофиллен.

В связи с большой идентичностью масс-спектров многих терпеноидов и сложных эфиров, а также трудной доступностью многих из них, расчет содержания терпеновых углеводородов (α- и β-пиненов, β-фелландрена, 3-карена, оцимена , мирцена и кариофиллена) проводят по градуировочной характеристике лимонена; ментона и цинеола – по градуировочной характеристика ментола; гексил- и гептилацетатов – по градуировочной характеристике изоамилацетата; этилгексаноата – по градуировочной характеристике этилбутирата.

12. Вычисление результатов измерений

Концентрацию летучих веществ ароматизаторов, в атмосферном воздухе (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V_0}, \text{ где} \qquad (1)$$

m – концентрация индивидуального летучего вещества ароматизаторов, найденная по градуировочным характеристикам, мкг;

V_0 – объем воздуха, взятый для анализа и приведенный к нормальным условиям, дм^3.

V_0 – рассчитывают по формуле (2):

$$V_0 = \frac{V_1 \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ где} \qquad (2)$$

V_1 – объем воздуха, отобранный для анализа, дм^3;

P – атмосферное давление, мм рт. ст;

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

13. Оформление результатов измерений

Результаты измерений суммы концентраций летучих веществ ароматизаторов в атмосферном воздухе оформляют протоколом в виде: C, мг/м^3; $\delta \pm 22$ %, с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

14. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений концентраций летучих веществ ароматизаторов проводят на градуировочных растворах в соответствии с п. 10.6. Рассчитывают среднее значение результатов измерений каждого вещества в градуировочных растворах:

$$\overline{C_{ni}} = \frac{1}{n}\left(\sum_{i+1}^{n} C_i\right), \text{ где} \quad (3)$$

n – число измерений в градуировочной смеси,

C_{ni} – результат измерений содержания вещества в i-ой пробе градуировочного раствора, мг/м^3.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение измерений концентраций:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(C_{ni} - \overline{C_{ni}})^2}{n-1}} \quad (4)$$

Рассчитывают доверительный интервал:

$$\Delta\overline{C_{ni}} = \frac{S}{\sqrt{n}} t, \text{ где} \quad (5)$$

t – коэффициент нормированных отклонений, определяемый по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Затем рассчитывают относительную погрешность определения концентраций:

$$\delta = \frac{\Delta\overline{C_{ni}}}{\overline{C_{ni}}} 100\ \% \quad (6)$$

Если $\delta \leq 22$ %, то погрешность измерения удовлетворительная. Если данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения.

Согласно п. 4.1.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (4), исходя из сопоставления разности двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости и воспроизводимости, находят предел повторяемости

$$r = 2{,}8\ \sigma_r \quad (7)$$

или предел воспроизводимости

$$R = 2{,}8\ \sigma_R \quad (8)$$

Согласно с п. 5.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 проводят проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости. Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает r, оба результата признают приемлемыми и в качестве окончательного результата указывается среднее арифметичес-

кое значение результатов двух измерений. Если абсолютное расхождение превышает r, следует получить еще два результата измерений.

Если при этом диапазон ($C_{max} - C_{min}$) четырех результатов измерений равен или меньше по значению критического диапазона для уровня вероятности 95 % для $n = 4$, $CR_{0,95(4)}$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех измерений. Коэффициенты критического диапазона $f_{(n)}$ приведены в табл. 1 [3] и предназначены для использования в расчетах критического диапазона согласно равенству:

$$CR_{0,95(n)} = f(n)\sigma_r, \text{ (для } n = 4,\ f_{(n)} = 3,6) \quad (9)$$

Если диапазон результатов четырех измерений больше критического диапазона для $n = 4$, то в качестве окончательного результата фиксируется медиана результатов четырех измерений.

15. Литература

1. ГОСТ Р 8.563—96. Методики выполнения измерений. Госстандарт России, М., 1996.

2. Вредные вещества в промышленности, под ред. Н. В. Лазарева и др. Т. 1, Химия, Ленингр. отд., 1976. с.623.

3. ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Госстандарт России, М., 2002.

Хромато-масс-спектрометрическое определение в атмосферном воздухе летучих компонентов ароматизаторов при производстве жевательной резинки

Методические указания
МУК 4.1.2325—08

Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 25.11.08

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,5

Тираж 300 экз. Заказ 74

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

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 952-50-89