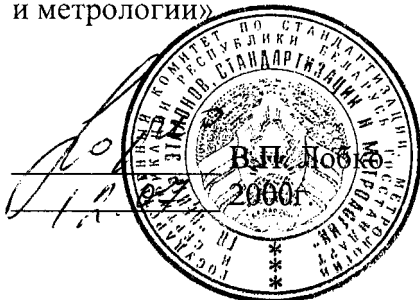


МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
БЕЛОРУССКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СОГЛАСОВАНО  
Зам. директора ГП «Центр  
эталонов, стандартизации  
и метрологии»



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

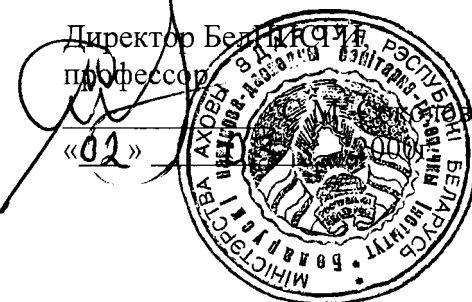


МЕТОДИКА  
выполнения измерений концентраций  
стирола в водной и водно-спиртовых средах,  
имитирующих алкогольные напитки, методом  
газовой хроматографии

**МВИ.МН 1401-2000**

Директор БелНИСИИ, Республика Беларусь,  
профессор

«02»



Минск 2000

Учреждение-разработчик:

Белорусский научно-исследовательский санитарно-гигиенический институт, отдел физико-химических исследований  
 Заведующий отделом Марусич Н.И.  
 (017) 284-13-73

КОНТРОЛЬНЫЙ

**Авторы:**

Заведующий лабораторией  
 хроматографических исследований,  
 кандидат химических наук

В.Ф. Новицкий

Старший научный сотрудник

Т.В. Новицкая

Научный сотрудник

А.А. Пискун

Младший научный сотрудник

Т.А. Шидловская

**Рецензенты:**

Заведующий отделением профилактической  
 токсикологии с лабораторией РЦГЭ МЗ РБ

П.И. Десятик

Заведующий лабораторией физико-  
 химических исследований РЦГЭ МЗ РБ

В.В. Гулин

Старший научный сотрудник лаборатории  
 физико-химических исследований РНПЦ  
 по ЭОК и БПП, к.х.н.

А.Л. Перцовский

**Ответственный за выпуск:**

Заведующий лабораторией хроматографических  
 исследований БелНИСГИ

В.Ф. Новицкий

**АННОТАЦИЯ**

Методика выполнения измерений концентраций стирола в водной и водно-спиртовых средах, имитирующих алкогольные напитки, основана на концентрировании его в тетрахлорметан с последующим анализом получаемых экстрактов методом газожидкостной хроматографии с использованием фотоионизационного детектора.

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

Методика утверждена Министерством здравоохранения Республики Беларусь в качестве официального документа.

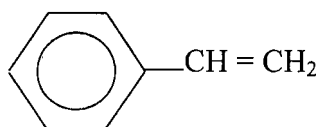




Настоящая МВИ устанавливает газохроматографическую методику количественного химического анализа проб водной и водно-спиртовых вытяжек, имитирующих алкогольные напитки, для определения в них содержания стирола в пределах концентраций от 0,005 до 0,030 мкг/см<sup>3</sup> (мг/дм<sup>3</sup>).

### 1. Краткая характеристика вещества

Химическое название: винилбензол, фенилэтилен.  
Молекулярная масса 104,15. Брутто-формула C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>.  
Структурная формула:



Стирол - бесцветная жидкость с резким сладковатым запахом с плотностью 0,9063 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления -30<sup>0</sup>С. Температура кипения 145,2<sup>0</sup>С. Температура испарения 10500 ккал/моль (25<sup>0</sup>С). Хорошо растворим в одноатомных спиртах, кетонах, сложных и простых эфирах, сероуглероде, а также в алифатических, алициклических, ароматических и хлорированных углеводородах. Трудно смешивается с водой: при 40<sup>0</sup>С вода растворяет до 0,05% стирола, а стирол в этих же условиях растворяет до 0,1% воды.

Химически стирол очень реакционноспособен из-за наличия в нем винильной группировки. Легко полимеризуется (иногда даже самопроизвольно). При нагревании и применении инициаторов процесс полимеризации протекает быстро и сопровождается образованием полистирола.

ДКМ стирола в модельных средах 0,01 мг/дм<sup>3</sup> (мкг/см<sup>3</sup>).

### 2. Нормы погрешности

Настоящая МВИ обеспечивает получение результатов измерений концентрации стирола в вытяжках модельных растворов с суммарной погрешностью, не превышающей ±23% отн. при доверительной вероятности 0,95 во всем диапазоне концентраций 0,005-0,03 мкг/см<sup>3</sup>. В случае, если концентрация стирола в пробе полученной вытяжки превышает значение 0,03 мкг/см<sup>3</sup>, проводят разбавление аликвоты пробы в соответствии с п.10.2. настоящей МВИ.

Нижний предел измерения концентрации в объеме анализируемого раствора стирола составляет 2,5 нг.

### 3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

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

#### 3.1. Средства измерений.

Хроматограф газовый, оснащенный фотоионизационным детектором PID-19 с чувствительностью по бензолу 0,8 Кл/г



СКО высотных вышек



#### 4. Метод измерений

Измерение концентрации стирола в вытяжках основано на экстракции стирола из водной или водно-спиртовых модельных сред в тетрахлорметан в присутствии NaCl с последующим газохроматографическим определением на металлической колонке длиной 3 м внутренним диаметром 0,3 см, заполненной хроматоном N-AW, зернением 0,16 – 0,20 мм, с 10 % ПЭГ-2000, используя фотоионизационный детектор.

Определению не мешают формальдегид, метанол, дибутилфталат, диоктилфталат и другие вещества, выделяющиеся при деструкции полимерных материалов.

#### 5. Требования безопасности

К проведению работ по выполнению измерений концентраций стирола в водно-спиртовых вытяжках из пищевого полистирола допускаются лица, изучившие правила по технике безопасности, предусмотренные инструкцией “Основные правила безопасной работы в химической лаборатории”.-М., Химия, 1979г., а также инструкцию по эксплуатации газового хроматографа. Оператор должен быть подробно ознакомлен со специфическими свойствами стирола и действием его на организм.

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

#### 6. Требования к квалификации оператора

К работе по выполнению измерений и обработке результатов могут быть допущены лица со специальным химическим образованием, имеющие опыт работы в химической лаборатории, на газовом хроматографе, а также изучившие настоящую методику.

#### 7. Условия выполнения измерений

7.1. Процессы приготовления растворов и обработки проб вытяжек проводят в нормальных условиях при:

- температуре окружающего воздуха  $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ ;
- атмосферном давлении 84,0 – 106,7 кПа (630-800 мм.рт.ст.);
- влажности воздуха при температуре  $25^{\circ}\text{C}$  не более 80%.

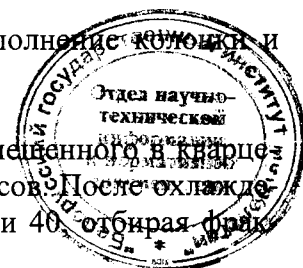
7.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

#### 8. Подготовка к выполнению измерений

8.1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка измерительной и вспомогательной аппаратуры, приготовление растворов, установление градуировочной характеристики прибора, приготовление вытяжек, отбор и подготовка проб к измерениям.

8.2. Приготовление насадки для разделительной колонки, заполнение и подготовка ее к работе.

Предварительно 40 г твердого носителя хроматона N-AW, помещенного в кварцевый тигель, прокаливают в муфельной печи при  $800^{\circ}\text{C}$  в течение 6 часов. После охлаждения до комнатной температуры проводят отсеивание на ситах № 30 и 40, отбирая фрак-





## 8.3.3. Очистка стирола путем его перегонки.

В перегонную колбу собранного аппарата для перегонки жидкости вносят 25 см<sup>3</sup> стирола, помещают три кусочка пемзы (в качестве центров кипения) и нагревают на электрической плитке до начала перегонки жидкости. В первый сборник аппарата для перегонки собирают головную фракцию стирола, кипящую до 145<sup>0</sup>С, которую отбрасывают. Затем во второй сборник собирают основную фракцию стирола, кипящую в интервале температур от 145 до 145,2<sup>0</sup>С, аликвоту которой незамедлительно используют для приготовления стандартного раствора № 1 согласно п. 8.3.4.

## 8.3.4. Стандартный раствор № 1.

В мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>, заполненную наполовину 96,5%-ным спиртом-ректификатом, закрывают пробкой и взвешивают на аналитических весах ВЛР-200 с точностью до 0,0001 г. Затем в колбу добавляют 1 каплю свежеперегнанного стирола, закрывают колбу и повторно взвешивают. Навеска стирола определяется разностью между вторым и первым взвешиваниями содержимого колбы. Объем полученного раствора доводят до метки тем же этиловым спиртом. Приготовленный таким образом раствор обычно имеет концентрацию стирола в интервале 1700-2100 мкг/см<sup>3</sup>. Точную концентрацию стирола в приготовленном растворе находят по формуле:

$$C = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^6}{V}, \text{ где} \quad (1)$$

C - концентрация стандартного раствора стирола (№ 1), мкг/см<sup>3</sup>;

m<sub>1</sub> - масса колбы со спиртом без стирола, г;

m<sub>2</sub> - масса колбы со спиртом и стиролом, г;

V - объем мерной колбы, см<sup>3</sup>.

Стандартный раствор стирола № 1 устойчив при хранении в мерной колбе в холодильнике в течение 15 дней.

8.3.5. Стандартный раствор № 2, с концентрацией стирола 5 мкг/см<sup>3</sup>.

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, заполненную наполовину 96,5%-ным спиртом-ректификатом, вносят пипеткой стандартный раствор стирола № 1, объем которого находят по формуле:

$$V_{\text{исх}} = \frac{V_1 \times C_2}{C_{\text{исх}}} = \frac{100 \times 5}{C_{\text{исх}}}, \text{ где} \quad (2)$$

V<sub>исх</sub> - объем стандартного раствора № 1, см<sup>3</sup>;

C<sub>исх</sub> - концентрация стирола в стандартном растворе № 1, мкг/см<sup>3</sup>;

C<sub>2</sub> - концентрация стирола в стандартном растворе № 2, мкг/см<sup>3</sup>.

Объем полученного раствора доводят до метки исходным спиртом-ректификатом. Раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение 15 дней.



### 8.3.6. Приготовление градуировочных растворов.

Для получения градуировочных данных используют серию не менее чем из пяти градуировочных растворов, один из которых должен иметь близкую концентрацию к нижней границе диапазона определяемых концентраций.

В пять мерных колб вместимостью  $500 \text{ см}^3$  каждая с номерами 1, 2, 3, 4 и 5 помещают с помощью пипеток вместимостью 1,0; 2,0 или  $5,0 \text{ см}^3$  соответственно 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 и  $3,0 \text{ см}^3$  стандартного раствора стирола № 2 и доводят объемы получаемых растворов в колбах до метки дистиллированной водой. Концентрация стирола в полученных градуировочных растворах составляет соответственно 0,005; 0,0075; 0,01; 0,015 и  $0,03 \text{ мкг/см}^3$ . Аналогичным образом готовят еще 4 серии таких же растворов стирола.

### 8.4. Определение градуировочных характеристик (градуировочных коэффициентов).

#### 8.4.1. Получение экстрактов градуировочных растворов.

Для получения тетрахлорметановых экстрактов каждого градуировочного раствора в делительную воронку вместимостью  $250 \text{ см}^3$  вносят цилиндром  $100 \text{ см}^3$  приготовленного градуировочного раствора стирола (п.8.3.6.), добавляют пипеткой  $1 \text{ см}^3$  тетрахлорметана и всыпают  $0,2 \pm 0,01 \text{ г}$  кристаллического хлорида натрия. Воронку энергично встряхивают 5 минут, после чего дают отстояться до полной фиксации границы раздела двух жидкостей. Затем  $5 \text{ см}^3$  содержимого нижней части воронки (тетрахлорметановый экстракт с небольшим количеством градуировочного раствора в качестве затвора) медленно сливают в пробирку вместимостью  $10 \text{ см}^3$ . Из нижнего слоя содержимого пробирки микрошприцем отбирают аликвоту объемом 6-7 мкл тетрахлорметанового экстракта, из которых 5 мкл вводят в испаритель хроматографа.

#### 8.4.2. Получение градуировочных данных.

Полученные экстракты каждого из градуировочных растворов всех пяти серий анализируют не менее 2 раз, начиная с самой низкой концентрации стирола при следующем режиме хроматографирования:

Температура термостата колонки	$90^\circ\text{C}$
Температура испарителя	$150^\circ\text{C}$
Температура детектора	$180^\circ\text{C}$
Скорость потока газа-носителя (азота, ос.ч.)	30 мл/мин
Скорость движения диаграммной ленты	300 мм/час
Объем вводимой пробы	5 мкл
Время удерживания стирола	5 мин
Шкала электрометра	$16 \times 10^{-12} \text{ А}$

Измеряют высоты пиков стирола. Из двух параллельных замеров хроматографических пиков вычисляют его среднюю величину  $h_i$ .

Для установления градуировочной характеристики сначала вычисляют среднее значение высоты пика ( $h_{\text{ср.}}$ ), измеренное в пяти сериях для каждой концентрации раствора стирола по формуле:

$$h_{\text{ср.}} = \frac{\sum_{i=1}^5 h_i}{5} \quad (3)$$

Затем определяют наклон градуировочного графика с помощью коэффициента прибора, который вычисляют по формуле:





$$a_i = \frac{C}{h_{cp}}, \text{ где } (4)$$

$a_i$  - градуировочный коэффициент прибора по стиролу, мкг/мм;

$h_{cp}$  - высота хроматографического пика стирола, мм;

$C$  - содержание стирола в 1 см<sup>3</sup> тетрахлорметана, мкг.

Таким образом получают 5 значений величины  $a_i$ , а затем находят ее среднюю величину по формуле:

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

Градуировочный коэффициент прибора можно рассчитать методом наименьших квадратов.

## 9. Отбор и подготовка проб

Условия приготовления вытяжек 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), согласно которой модельными средами, имитирующими алкогольные напитки являются дистиллированная вода, 20%-и 40%-ные растворы водного спирта. Для приготовления вытяжек каждой модельной средой заливается по 2 пробы исследуемого образца материала. После соответствующей экспозиции сливаются полученные вытяжки одного вида модельной среды и отбираются по две пробы полученной усредненной вытяжки, объемы каждой из которых составляют 100 см<sup>3</sup>.

## 10. Выполнение измерений

При выполнении измерений концентраций стирола в вытяжках, на основе водной и водно-спиртовых сред, из полимера выполняют следующие операции:

10.1. Обработку вытяжек, приготовленных по п. 9, и их подготовку к хроматографированию осуществляют по аналогии с градуировочными растворами (см. п.8.4.1.).

10.2. Анализ 5 мкл полученного тетрахлорметанового экстракта вытяжки, введенного в испаритель хроматографа, проводят в соответствии с п. 8.4.2. настоящей методики. Экстракт каждой пробы хроматографируют не менее двух раз. Измеряют высоты пиков на хроматограмме и рассчитывают их среднюю величину для каждой пробы аналогично п. 8.4.2.

В случае, когда концентрация стирола в пробе превысит значение 0,03 мкг/см<sup>3</sup>, осуществляют разбавление аликвоты полученной пробы исходной модельной средой.

Для разбавления вытяжки в пять раз, 5 см<sup>3</sup> исследуемой пробы пипеткой 2-5-2 переносят в мерную колбу 2 -25-2 и доводят объем раствора исходной модельной средой до метки, раствор перемешивают. Обработку полученного раствора вновь проводят по п.8.4.1.

Разбавление учитывают в формуле расчета.



## 11. Обработка результатов измерений



Массовую концентрацию стирола в водной или водно-спиртовой вытяжке ( $C_i$ , мкг/см<sup>3</sup> или мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$C_i = \frac{a \times h \times K}{100}, \quad \text{где} \quad (6)$$

$h$  - высота пика стирола, мм;

$a$  - градуировочный коэффициент по стиролу, мкг/мм;

$K$  - коэффициент разбавления вытяжки;

100 – объем пробы, взятой для анализа, см<sup>3</sup>.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений ( $C_1$  и  $C_2$ ), расхождение между которыми не должно превышать 39%.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$$C = C_{\text{ср}} \pm \Delta \text{МВИ}, \quad (7) \quad \text{где} \quad C_{\text{ср}} = \frac{C_1 + C_2}{2}, \quad (8)$$

$\Delta$  - погрешность измерения, равная 23 %, которую необходимо перевести в абсолютные единицы по формуле:

$$\frac{\Delta \times C_{\text{ср}}}{100} \quad (9)$$

## 12. Контроль погрешности МВИ

Внутренний оперативный контроль (ВОК) показателей качества результатов измерений концентраций стирола в водной и водно-спиртовых вытяжках 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.

Таблица 3

Нормативы оперативного контроля для МВИ концентраций стирола в водной и водно-спиртовых вытяжках

Норматив сходимости результатов параллельных определений $d$ , %	Норматив воспроизводимости результатов КХА $D$ , %	Точность результатов анализа $K$ , %
39	29	



### 12.1. Средства контроля погрешности методики выполнения измерений

В качестве средств контроля в процессе определения показателей качества результатов анализа применяются: для контроля стабильности градуировочной характеристики – градуировочные растворы, приготовленные по п. 8.3.6, для контроля сходимости и воспроизводимости – пробы модельных растворов, содержащие стирол.

12.2. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при смене основных реактивов, но не реже одного раза в месяц. При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание стирола в которых должно охватывать весь диапазон концентраций.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждой из используемой для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X - C) \times 100}{C} \leq 8,9 \% \quad (10)$$

X – концентрация стирола контрольного измерения, мг/дм<sup>3</sup>;

C – известная концентрация градуировочной смеси стирола, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мг/дм<sup>3</sup>;

8,9 – погрешность градуировочной характеристики для стирола, %;

Если величина расхождения (A) превышает 8,9 %, 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 стирола проводят путем сравнения расхождения результатов двух параллельных определений с нормативом сходимости результатов параллельных определений (d). Должно выполняться следующее соотношение:

$$d_k = X_1 - X_2 \leq d, \quad (11) \quad d_{k\%} = \frac{d_k \times 100}{X_{cp}} \quad (12), \quad \text{где}$$

d – норматив сходимости (табл. 3);

$X_1, X_2$  – результаты параллельных определений, мг/дм<sup>3</sup>.

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.

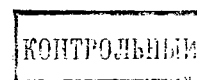
Контроль воспроизводимости проводится путем сравнения результата контрольной процедуры  $D_1$ , равного расхождению двух результатов измерений – первичного ( $\bar{X}_1$ ) и повторного ( $\bar{X}_2$ ) – содержания стирола в одной и той же рабочей пробе модельного раствора с нормативом воспроизводимости D (табл. 3).

Первичный и повторный результат измерений должен быть получен в разных условиях, например, двумя операторами в один день или в разные дни.  $D_1$  рассчитывают по формуле:

$$D_1 = \bar{X}_1 - \bar{X}_2 \quad (13),$$

$$D_{1\%} = \frac{D_1 \times 100}{X_{cp}} \quad (14), \quad \text{где}$$





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

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

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 модельных растворов 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 стирола 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 вытяжки. 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. 3).

$$K_k = |X_{пр.доб} - X_{пр} - C_{доб}| < K \quad (15)$$

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

$$K_{k.отн.} = \frac{K_k \times 100}{C_{доб}} \quad (16)$$

Точность контрольных измерений, а также точность результатов измерений рабочих проб модельных растворов, 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 модельного раствора. При повторном получении неудовлетворительных результатов контроля точности выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

