Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств формальдегида в сахаре методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3489—17

Издание официальное

Москва • 2018

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств формальдегида в сахаре методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3489—17

ББК 51.24
О-60

О-60 **Определение** остаточных количеств формальдегида в сахаре методом газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2018.—12 с.

ISBN 978–5–7508–1644–6

1. Разработаны ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в городе Москве» (С. Г. Сафонкина, Л. В. Иванова, А. Ю. Полторацкий, Е. В. Солопов, И. Е. Рамишвили, Н. А. Ахметзянова).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 20 сентября 2017 г.

3. Введены впервые.

ББК 51.24

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 31.10.18

Формат 60x88/16 Печ. л. 0,75

Тираж 150 экз. Заказ 51

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
Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2018

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
20 сентября 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств формальдегида в сахаре методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3489—17

1. Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного определения остаточных количеств формальдегида в сахаре (сахарном песке, сахаре-рафинаде), полученном из сахарной свеклы и сахарного тростника методом газожидкостной хроматографии в диапазоне 0,002—2,0 мг/кг.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Формальдегид – бесцветный газ с резким раздражающим запахом. Хорошо растворим в воде, этаноле, эфире и других полярных растворителях. Легко полимеризуется.

Формальдегид обладает общей токсичностью, раздражающе действует на слизистые оболочки верхних дыхательных путей. При длительном воздействии формальдегида оказывает аллергенное, мутагенное и канцерогенное воздействие, влияющее на почки, печень, центральную нервную систему, что приводит к усталости, депрессии, частым головным болям.

CAS	50-00-0
Формула	CH_2O
Молекулярная масса	30,03
$T_{пл.}$ °C	–118 °C
$T_{кип.}$ °C	–19 °C
Плотность, г/см^3	0,815 (–20 °C)
Растворимость в воде, г/100 см^3	хорошо растворим

Класс опасности 2

2. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентируемых условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой величина относительной расширенной неопределённости не превышает значений, приведенных в таблице 1 для соответствующего диапазона концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Показатель точности (границы относительной погрешности, $P = 0,95$), $\pm \delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), 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, %
Сахар	0,002—2,0	25	1,6	2,2	4,5	6,4

3. Метод измерений

Метод измерения формальдегида в сахаре основан на связывании формальдегида в водном растворе сахара реагентом О-2,3,4,5,6-ПФБГА путем химического взаимодействия формальдегида с реагентом О-2,3,4,5,6-ПФБГА с получением дериватизирующего производного – формальдоксима (О-2,3,4,5,6-ПФБАФО), образующегося при химическом взаимодействия формальдегида и реагента О-2,3,4,5,6-ПФБГА. Анализ равновесной паровой фазы над исследуемым образцом осуществляется методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД).

Нижний предел обнаружения в пробе – 0,002 мг/кг.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

4.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и приставкой для парофазного анализа	
Весы аналитические с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,001 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные стеклянные емкостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетки ёмкостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Шприц хроматографический газовый газоплотный ёмкостью 1 $см^3$ с ценой деления 0,02 $см^3$, погрешность 1 %	ТУ 4321-011-12908609—08
Государственный стандартный образец формальдегида в воде (1 мг/$см^3$)	ГСО 8639—04

Примечание. Допускается использование средств измерений и стандартных образцов с аналогичными или лучшими характеристиками.

4.2. Реактивы

Азот газообразный ОСЧ, 1 сорт в баллонах	
Гелий газообразный вч в баллонах	ТУ 0271-001-459055715—02
Бихромат калия, чда	ГОСТ 4220—75
Кислота серная, хч	ГОСТ 4204—77
Реагент О-2,3,4,5,6-ПФБГА 99,0 %	кат. № 76735 Fluka
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05

Фоновое содержание формальдегида во всей используемой при проведении исследований дистиллированной воде должно быть не более 0,001 мг/$дм^3$.

Примечание. Допускается использование химических реактивов с аналогичными или лучшими характеристиками.

4.3. Вспомогательные устройства и материалы

Сушильный шкаф
Капиллярная колонка любой полярности, длина 30—60 м, диаметр 0,2—0,5 мм, толщина пленки 0,15—3 мкм

Стеклянные виалы или пенициллиновые
флаконы с крышками вместимостью 20 $см^3$

5. Требования безопасности

5.1. 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.

5.2. 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 ГН 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

5.3. 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.

6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалиста, прошедшего обучение, освоившего методику, владеющего техникой, имеющего опыт работы на газовом хроматографе и подтвердившего соответствие получаемых результатов нормативам контроля точности.

7. Условия измерения

При приготовлении градуировочных растворов, подготовке проб и выполнении измерений массовой концентрации формальдегида в сахаре соблюдают следующие условия в лаборатории:

– температура воздуха (20 ± 5) °С;

– относительная влажность воздуха не более 80 %.

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

8. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка хроматографической колонки, подготовка стеклян-

ной посуды, приготовление градуировочных смесей, установление градуировочных характеристик, отбор и подготовка проб.

8.1. Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную хроматографическую колонку с неподвижной фазой подсоединяют к испарителю хроматографа и нагревают термостат в течение 4 часов, постепенно повышая температуру с 65 до 280 °С. Выдерживают при 280 °С 2—2,5 часа. После чего охлаждают термостат, подсоединяют выходной конец колонки к детектору и проверяют нулевую линию. При отсутствии флуктуаций приступают к работе.

8.2. Подготовка стеклянной посуды

Стеклянную посуду тщательно моют хромовой смесью (50 г двухромовокислого калия растворяют в 1 дм^3 концентрированной серной кислоты), промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при 60 °С.

8.3. Приготовление градуировочных растворов

8.3.1. Приготовление рабочего раствора О-2,3,4,5,6-ПФБГА с концентрацией 1 мг/см^3

Точную навеску в 250 мг реагента О-2,3,4,5,6-ПФБГА взвешивают в мерной колбе вместимостью 250 см^3, доводят до метки водой и перемешивают. Срок хранения – 6 месяцев в холодильнике при тепературе 2—5 °С.

8.3.2. Приготовление стандартного раствора формальдегида с концентрацией 10 мг/дм^3 (0,01 мг/см^3)

Пипеткой ёмкостью 1 см^3 отбирают 1 см^3 ГСО формальдегида С = 1 мг/см^3 и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 1 месяц в холодильнике.

8.3.3. Приготовление рабочих градуировочных растворов формальдегида

Градуировочный раствор № 1 (С = 0,2 мг/дм^3)

Пипеткой ёмкостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 стандартного раствора формальдегида, приготовленного по п. 8.3.2, и помещают в мерную колбу ёмкостью 50 см^3, доводят до метки дистиллированной водой.

Градуировочный раствор № 2 (0,0001 мг/см^3)

Пипеткой ёмкостью 1 см^3 отбирают 0,5 см^3 стандартного раствора формальдегида, приготовленного по п. 8.3.2, помещают в мерную колбу ёмкостью 50 см^3, доводят до метки дистиллированной водой.

Градуировочный раствор № 3 (0,00005 мг/см^3)

Пипеткой ёмкостью 1 см^3 отбирают 0,25 см^3 стандартного раствора формальдегида, приготовленного по п. 8.3.2, помещают в мерную колбу ёмкостью 50 см^3, доводят до метки дистиллированной водой.

Градуировочный раствор № 4 (0,01 мг/дм^3)

Пипеткой ёмкостью 5 см^3 отбирают 2,5 см^3 градуировочного раствора формальдегида № 1 (С = *0,2 мг/дм^3*), приготовленного по п. 8.3.3, помещают в мерную колбу ёмкостью 50 см^3, доводят до метки дистиллированной водой (табл. 2).

Градуировочный раствор № 5 (0,005 мг/дм^3)

Пипеткой ёмкостью 2 см^3 отбирают 1,25 см^3 градуировочного раствора формальдегида № 1 (С = *0,2 мг/дм^3*), приготовленного по п. 8.3.3, помещают в мерную колбу ёмкостью 50 см^3, доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения всех рабочих градуировочных растворов формальдегида – 1 сутки.

Таблица 2

Растворы для установления градуировочной характеристики

Градуировочный раствор	Раствор для приготовления градуировочного раствора			Концентрация формальдегида в градуировочном растворе, мг/дм^3
	наименование раствора формальдегида	концентрация формальдегида в исходном растворе, мг/дм^3	объём внесенного раствора, см^3	
№ 0	Дистиллированная вода	0	0	0
№ 1	Стандартный	10	1,00	0,200
№ 2	Стандартный	10	0,5	0,100
№ 3	Стандартный	10	0,25	0,050
№ 4	Градуировочный № 1	0,2	2,5	0,010
№ 5	Градуировочный № 1	0,2	1,25	0,005

8.4. Получение градуировочной зависимости

Градуировочную характеристику формальдегида устанавливают на градуировочных растворах методом абсолютной градуировки. Градуировочная характеристика выражает зависимость площади пика на хроматограмме (безразмерные компьютерные единицы) от количества вещества в градуировочном растворе и строится по двум сериям для шести градуировочных растворов.

При построении градуировочной зависимости в виалу ёмкостью 20 см^3 помещают 10 см^3 градуировочного раствора, добавляют 0,6 см^3

рабочего раствора О-2,3,4,5,6-ПФБГА с концентрацией 1 мг/см^3, приготовленного по п. 8.3.1.

Для приготовления нулевой («холостой») пробы в виалу вместимостью 20 см^3 вносят 10 см^3 дистиллированной воды и 0,6 см^3 рабочего раствора О-2,3,4,5,6-ПФБГА, С = 1 мг/см^3.

Виалы помещают в установку для парофазного анализа и выдерживают при 60 °С в течение часа.

Растворы анализируют один за другим в порядке возрастания концентрации. Каждый раствор хроматографируют два раза. Первым анализируют нулевую («холостую») пробу.

Паровую фазу над градуировочными растворами отбирают газоплотным шприцем объёмом 1 см^3, вводят в испаритель хроматографа и анализируют при условиях, указанных ниже.

Ориентировочные параметры анализа:

Детектор: ПИД-260

Система ввода: *Headspace Sampler*

Температура термостата колонки:	80 °С при выдержке 3 мин, далее подъем до 150 °С при скорости подъёма 15 °С/мин при выдержке 10 минут; далее подъем до 200 °С при скорости подъема 20 °С/мин при выдержке 6 минут
Температура испарителя	200 °С
Температура детектора	250 °С
Расход газа-носителя гелий	1 см^3/мин

9. Отбор проб

9.1. Отбор проб сахара

Отбор проб сахара проводится согласно ГОСТ 12569—16 «Сахар. Правила приемки и методы отбора проб».

10. Подготовка проб и проведение анализа

10.1. Проверка качества дистиллированной воды

Перед началом исследования необходимо провести «холостой» опыт. В виалу ёмкостью 20 см^3 помещают 10 см^3 дистиллированной воды, добавляют 0,6 см^3 рабочего раствора О-2,3,4,5,6-ПФБГА концентрацией 1 мг/см^3, приготовленного по п. 8.3.1. Виалу запечатывают и термостатируют в установке для парофазного анализа при температуре

60 °С в течение часа. Паровую фазу отбирают и анализируют в условиях по п. 8.4. Исследования проводятся в 2 параллельных измерениях. Концентрация формальдегида в дистиллированной воде, используемой для исследований, не должна превышать 0,001 мг/дм^3.

10.2. Установление степени извлечения формальдегида

Навеску (40 ± 0,05) г сахара растворяют дистиллированной водой до объема 100 см^3. Из полученного раствора отбирают аликвоту 10 см^3 и помещают в виалу ёмкостью 20 см^3. В виалу с раствором сахара добавляют 0,1 см^3 стандартного раствора формальдегида с концентрацией 10 мг/дм^3. Концентрация добавки составляет 0,1 мг/дм^3. Далее проводят исследования по п. 10.1.

10.3. Проведение исследования

Навеску (40 ± 0,05) г сахара растворяют дистиллированной водой до объема 100 см^3. Из полученного раствора отбирают аликвоту 10 см^3 и помещают в виалу ёмкостью 20 см^3. Далее проводят исследования по п. 10.1.

11. Обработка результатов анализа

Концентрацию формальдегида (мг/дм^3) в водном растворе сахара определяют по градуировочной характеристике (с учётом фоновых концентраций формальдегида в дистиллированной воде), а затем пересчитывают на мг/кг сахара по формуле:

$$C = \frac{C_{град}}{0{,}4\,K}, \text{ где}$$

$C_{град.}$ – обнаруженная концентрация по градуировочной характеристике;

0,4 – коэффициент пересчёта с учетом разбавления (40 г/100 см^3);

K (коэффициент извлечения) = $0{,}100/C_{град.}$

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела 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/кг;

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.

12. Оформление результатов измерения и форма их представления

Результат анализа представляют в виде:

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

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг:

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

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

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 формальдегида в которых должно охватывать весь диапазон концентраций.

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 формальдегида в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

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

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (*B* = 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 изопиразама, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново.

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

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится согласно РМГ 76-2014 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

Периодичность контроля процедуры анализа зависит от числа рабочих измерений за контролируемый период и определяется планами контроля, но не реже одного раза в 6 недель.

gost.e-ecolog.ru