ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EACC)
EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33446— 2015

УПАКОВКА

Определение концентрации формальдегида в воде и модельных средах

Издание официальное

Зарегистрирован
№ 11350
1 сентября 2015 г.

Минск
Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены».

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением «Республиканский научно-практический центр гигиены»

2 ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации по результатам голосования в АИС МГС (протоколом от 27 августа 2015 г. № 79-П)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных (государственных) стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных (государственных) органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация также будет опубликована в сети Интернет на сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

УПАКОВКА
Определение концентрации формальдегида в воде и модельных средах

Packaging
Determination of formaldehyde concentration in water and model media

Дата введения —

Предупреждение — Лица, применяющие настоящий стандарт, должны знать обычные лабораторные методы. В настоящем стандарте не рассматриваются все вопросы безопасности, связанные с его применением. Пользователь несет всю ответственность за принятие соответствующих мер безопасности и охраны здоровья, а также обеспечение соответствия всем национальным требованиям.

Внимание! Испытания, проводимые в соответствии с настоящим стандартом, должны выполняться персоналом, прошедшим соответствующее обучение.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает газохроматографический метод определения концентраций формальдегида, выделившегося из упаковки в модельные среды, имитирующие пищевые продукты, в диапазоне измерений 0,020–0,200 мг/дм^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие технические нормативные правовые акты в области технического нормирования и стандартизации (далее — ТНПА):

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ ИСО 5725-1—2003 [1)] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ ИСО 5725-6—2003 [2)] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 5789—78 Реактивы. Толуол. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ТНПА по каталогу, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году.

Если ссылочные ТНПА заменены (изменены), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющими (измененными) ТНПА. Если ссылочные ТНПА отменены без замены, то положение, в котором дана ссылка на них, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

[1)] На территории Республики Беларусь действует СТБ ИСО 5725-1-2002.
[2)] На территории Республики Беларусь действует СТБ ИСО 5725-6-2002.

Издание официальное

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ ИСО 5725-1, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **упаковка**: Изделие, которое используется для размещения, защиты, транспортирования, загрузки и разгрузки, доставки и хранения сырья и готовой продукции.

3.2 **точность**: Близость результата испытаний к принятому эталонному значению величины.

Примечание — Термин «точность», когда он относится к серии наблюдаемых значений, описывает сумму составляющих случайной погрешности и общих составляющих систематической погрешности. Точность включает правильность и прецизионность.

3.3 **градуировочный раствор**: Раствор, используемый для построения градуировочного графика.

3.4 **линейность**: Пропорциональная зависимость между измеряемым содержанием определяемого компонента и аналитическим сигналом средства измерения выбранного метода.

Примечание — Линейная зависимость должна быть определена в пределах диапазона применения метода измерений.

3.5 **прецизионность**: Близость между независимыми результатами испытаний, полученными при определенных принятых условиях.

Примечание — Прецизионность зависит только от распределения случайных ошибок и не связана ни с истинным, ни с заданным значением.

3.6 **воспроизводимость**: Прецизионность в условиях воспроизводимости.

3.7 **условия воспроизводимости**: Условия, при которых результаты испытаний получены одним и тем же методом на идентичных образцах испытаний в различных лабораториях разными операторами с использованием различного оборудования.

3.8 **предел воспроизводимости *R***: Такое значение, что абсолютная разность между двумя результатами испытаний, полученными в условиях воспроизводимости, будет ожидаться меньше его или равной ему с вероятностью 95 %.

3.9 **повторяемость**: Прецизионность в условиях повторяемости.

3.10 **условия повторяемости**: Условия, при которых независимые результаты испытаний получены одним методом на идентичных образцах испытаний в одной лаборатории одним оператором с использованием одного оборудования и за короткий интервал времени.

3.11 **предел повторяемости *r***: Такое значение, что абсолютная разность между двумя результатами испытаний, полученных в условиях повторяемости, будет ожидаться меньше его или равной ему с вероятностью 95 %.

3.12 **формальдегид**: Альдегид муравьиной кислоты.

4 Принцип метода

Метод основан на реакции взаимодействия формальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ) в кислой среде; экстракции образовавшегося 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида толуолом и хроматографировании толуольного экстракта на приборе с детектором по электронному захвату (ДЭЗ).

5 Реактивы, оборудование и материалы

5.1 Реактивы и материалы

Все реактивы должны иметь соответствующую степень чистоты и подходить для данного метода.

5.1.1 Государственный стандартный образец (ГСО 8639) раствора формальдегида массовой концентрации 1,0 мг/см^3 в воде.

5.1.2 2,4-динитрофенилгидразин, ч.

5.1.3 Кислота соляная по ГОСТ 3118, х. ч., 2 н-раствор.

5.1.4 Толуол по ГОСТ 5789, ч. д. а.

5.1.5 Азот газообразный по ГОСТ 9293, о. с. ч., с объемным содержанием вещества не менее 99,9 %, в баллонах с редуктором.

5.1.6 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

5.2 Оборудование

5.2.1 Газовый хроматограф, оснащенный капиллярной колонкой и ДЭЗ.

5.2.2 Весы лабораторные по ГОСТ 24104, с пределами допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания не более +0,0001 г.

5.2.3 Микрошприц Hamilton 701 RN (вместимость 10 мм^3), с погрешностью дозирования ±1 %.

5.2.4 Горизонтальный встряхиватель с не менее чем 300 горизонтальными движениями в минуту.

5.2.5 Капиллярная кварцевая колонка Agilent DB-1701, длиной 60 м, диаметром 0,32 мм, с толщиной пленки (фазы) 0,25 мкм.

5.2.6 Стандартная лабораторная посуда.

Колбы мерные по ГОСТ 1770, 2-50-2, 2-100-2.

Пробирки градуированные по ГОСТ 1770, П-2-15-14/23ХС.

Цилиндр мерный по ГОСТ 1770, 3-100-2.

Пипетки по ГОСТ 29227, 1-1-2-1, 1-1-2-10.

Примечание — Допускается применение аналогичных средств измерений, оборудования, посуды и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками и показаниями качества не хуже, чем у приведенных выше.

6 Условия выполнения измерений

При приготовлении растворов, подготовке проб и выполнении измерений соблюдают следующие условия окружающей среды:

- температура воздуха при работе — (20 ± 5) °С;
- атмосферное давление — (84,0–106,7) кПа (630–800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха — не более 80 % при температуре 25 °С.

7 Методика выполнения измерений

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка измерительной и вспомогательной аппаратуры, приготовление градуировочных растворов формальдегида, установление градуировочной характеристики прибора.

7.1 Подготовка измерительной аппаратуры

Систему газового хроматографа настраивают согласно инструкции по эксплуатации. Устанавливают рабочие режимы для термостата детектора, термостата испарителя и термостата колонки, устанавливают расход газа-носителя. Проводят стабилизацию работы хроматографа на рабочих режимах в течение 30–40 мин. Регулярно контролируют шум и дрейф нулевой линии на соответствие спецификации изготовителя. Если результаты испытаний не удовлетворяют допустимым величинам, необходимо выявить и устранить причины.

7.2 Приготовление растворов

7.2.1 Вспомогательные растворы

7.2.1.1 2 н-раствор соляной кислоты

170 см^3 соляной кислоты с массовой долей 36 % разбавляют до 1 дм^3 дистиллированной водой.

7.2.1.2 Раствор 2,4-ДНФГ с массовой долей 0,02 % в 2 н-растворе соляной кислоты

0,02 г 2,4-ДНФГ растворяют в 100 см^3 2 н-растворе соляной кислоты при интенсивном перемешивании.

7.2.2 Градуировочные растворы

7.2.2.1 Исходный градуировочный раствор с содержанием формальдегида 8 мкг/см^3

Исходный градуировочный раствор, содержащий 10 мкг/см^3 формальдегида, готовят в день анализа соответствующим разбавлением ГСО формальдегида с концентрацией 1,0 мг/см^3 дистиллированной водой.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 1,0 см^3 ГСО формальдегида с концентрацией 1,0 мг/см^3 и доводят раствор до метки модельной средой.

7.2.2.2 Рабочий градуировочный раствор с содержанием формальдегида 1,0 мкг/см^3 готовят из исходного градуировочного раствора 10 мкг/см^3.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10,0 см^3 исходного градуировочного раствора 10 мкг/см^3 и доводят до метки модельной средой.

7.3 Установление градуировочной характеристики

7.3.1 Приготовление градуировочных растворов формальдегида

Для получения серии градуировочных растворов в пробирки с пришлифованными пробками вводят 0,2; 0,5; 0,8; 1,0; 2,0 $см^3$ рабочего градуировочного раствора формальдегида. Объем раствора доводят до 10 $см^3$ модельной средой. Получают серию градуировочных растворов с концентрацией 0,02; 0,05; 0,08; 0,10; 0,20 $мкг/см^3$ формальдегида. В качестве контрольного раствора используют модельную среду.

Градуировочные и контрольные растворы обрабатывают аналогично анализируемым пробам (см. 7.5.1).

7.3.2 Построение градуировочного графика

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость высоты (площади) хроматографического пика 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида от концентрации формальдегида в приготовленном градуировочном растворе проводят по трем сериям из пяти градуировочных растворов при двух параллельных измерениях для каждой концентрации.

Для построения градуировочного графика измеряют высоты (площади) пиков, соответствующих концентрациям формальдегида в градуировочных растворах, вычитают высоту (площадь) пика 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида в контрольном растворе и соответствующее среднее значение высот (площадей) пиков, найденное из трех результатов (каждая серия градуировочных растворов), откладывают по оси ординат. На оси абсцисс откладывают концентрацию формальдегида в градуировочном растворе ($мкг/см^3$).

Градуировочный график подчиняется зависимости $y = bx$ и имеет линейную зависимость высоты (площади) пика от концентрации формальдегида в пробе в диапазоне от 0,020 до 0,200 $мг/дм^3$.

Расчет градуировочного графика проводят методом наименьших квадратов.

7.3.3 Контроль градуировочного графика

Проверка градуировочного графика должна проводиться каждый раз перед началом измерений. Рекомендуется проверять 2 точки на графике при помощи градуировочного раствора.

Градуировочный график считается пригодным для выполнения измерений, если при измерении контрольного раствора с заданной концентрацией относительное расхождение между значением концентрации, найденным по градуировочной зависимости $C_{изм}$, и значением концентрации, приписанным контрольному раствору $C_к$, не превысит норматива стабильности K:

$$\frac{|C_{изм} - C_к|}{C_к} \cdot 100\ \% \le K \qquad (1)$$

При контроле градуировочного графика в точке 0,02 $мкг/см^3$ норматив стабильности не должен превышать 10,87 %, в точке 0,10 $мкг/см^3$ — 2,50 %.

7.4 Подготовка проб к анализу

Обработку образцов исследуемого упаковочного материала для получения вытяжек осуществляют необходимыми модельными средами (модельными растворами), выбираемыми в зависимости от того, для контакта с какими пищевыми продуктами предназначается использовать данное изделие. Обработка образцов проводится при определенной экспозиции, температурном режиме и с учетом площади поверхности образца (см. [1], приложение 2). Соотношение площади образца к объему модельного раствора — 2:1 $см^2/см^3$ (с учетом площади обеих поверхностей). Для анализа отбирают две параллельные пробы.

7.5 Проведение анализа

7.5.1 Подготовка проб

К 1 $см^3$ исследуемой пробы в пробирке с пришлифованной пробкой вместимостью 5 $см^3$ прибавляют 1 $см^3$ раствора 2,4-ДНФГ с массовой долей 0,02 % в 2 н-раствор соляной кислоты и 1 $см^3$ толуола. Пробирки интенсивно встряхивают в течение 30 мин на перемешивающем устройстве. После разделения водной и органической фаз 2 мкл толуольного экстракта вводят в испаритель хроматографа.

Одновременно анализируют контрольные растворы, которые обрабатывают аналогично пробе. В качестве контрольных растворов используют модельные среды.

7.5.2 Хроматографический анализ

Хроматографирование толуольного экстракта проводится на газовом хроматографе с ДЭЗ. Условия хроматографирования приведены в приложении А.

Проводят анализ двух параллельных проб. Каждую пробу хроматографируют не менее двух раз. Идентификацию пика 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида проводят по времени удерживания.

8 Обработка результатов

Для обработки данных используют систему программного обеспечения прибора, позволяющую интегрировать общие высоты (площади) пиков хроматограмм и реинтегрировать высоты (площади) пиков после определения новой базовой линии.

Концентрацию формальдегида, выделяющегося из упаковки в модельную среду, рассчитывают по градуировочному графику.

За окончательный результат анализа принимают концентрацию формальдегида, найденную по формуле:

$$C_{ср} = \frac{C_1 + C_2}{2} - C_к, \quad (2)$$

где C_1, C_2 — среднеарифметические значения концентраций формальдегида, мг/дм^3, в каждой из двух проб параллельных определений;

$C_к$ — концентрация формальдегида в контрольном растворе, мг/дм^3;

$C_{ср}$ — среднее значение концентрации, найденное по результатам двух проб параллельных определений, мг/дм^3.

Окончательный результат округляют до третьего десятичного знака. Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$$C = C_{ср} \pm U, \quad (3)$$

где U — расширенная неопределенность концентрации формальдегида в модельных средах, рассчитывается согласно формуле (4).

Расширенная неопределенность U оценена для всего диапазона концентраций.

Установлена зависимость максимальной расширенной неопределенности U от значения измеряемой величины C (концентрации формальдегида в модельных средах):

$$U = 0{,}0676C^2 - 0{,}0016C + 0{,}0042 \text{ мг/дм}^3,\ k = 2,\ P = 95\ \%. \quad (4)$$

9 Контроль точности результатов измерений

Проверку приемлемости результатов осуществляют согласно ГОСТ ИСО 5725-6 (пункт 5.2.2).

Контроль точности результатов анализа включает в себя контроль повторяемости и воспроизводимости.

Значения показателей точности (пределы повторяемости и воспроизводимости) в указанном диапазоне концентраций при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Пределы повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений в воде и модельных средах, мг/дм^3	Предел повторяемости r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости R, мг/дм^3
От 0,020 до 0,200	0,004	0,005

Периодичность проведения контроля устанавливают в каждой лаборатории в зависимости от количества выполняемых определений каждого элемента и состояния аналитических работ (смена реактивов, растворов, аппаратуры, длительный перерыв в работе и т. д.).

При неудовлетворительных результатах контроля процедуру контроля точности анализа повторяют. При повторном получении отрицательных результатов выясняют причины неудовлетворительных результатов контроля и устраняют их.

9.1 Контроль повторяемости

Для контроля повторяемости сравнивают расхождения результатов параллельных определений, полученных в условиях повторяемости.

Значение абсолютной разности между результатами параллельных определений, полученных в условиях повторяемости, не должно превышать предела повторяемости r, мг/дм^3.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$|C_1 - C_2| < r, \quad (5)$$

где C_1, C_2 — среднеарифметические значения концентраций формальдегида, мг/дм^3, двух параллельных определений;

r — значение предела повторяемости, мг/дм^3.

Данные о характеристиках метода приведены в таблице 1.

9.2 Контроль воспроизводимости

Для контроля воспроизводимости сравнивают расхождение результатов двух определений, полученных в условиях воспроизводимости.

Значение абсолютной разности между двумя результатами первичного и повторного испытаний, полученными в условиях воспроизводимости, не должно превышать предел внутрилабораторной воспроизводимости R.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$|C_1 - C_2| < R, \quad (6)$$

где C_1, C_2 — среднеарифметические значения концентраций формальдегида, мг/дм^3, первичного и повторного определений;

R — значение предела воспроизводимости, мг/дм^3.

Данные о характеристиках метода приведены в таблице 1.

10 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях должен включать:

а) ссылку на настоящий стандарт;

б) детальную информацию, необходимую для полной идентификации образца упаковки;

в) информацию, касающуюся подготовки проб для анализа в соответствии с разделом 7;

г) массовую концентрацию формальдегида, рассчитанную и выраженную в соответствии с разделом 8;

д) все проводимые операции, не включенные в настоящий стандарт, которые могут повлиять на конечный результат.

Приложение А
(обязательное)

Условия хроматографирования

Объем вводимой пробы	2 мкл
Тип колонки	DB-1701, кварцевое стекло
Длина колонки	60 м
Внутренний диаметр	0,32 мм
Толщина слоя (фазы)	0,25 мкм
Детектор	электронного захвата
Температура колонки	250 °С
Температура детектора	280 °С
Температура испарителя	250 °С
Скорость потока газа-носителя азота	35 см/с
Деление потока	1:10
Сброс пробы	19,8 мл/мин
Поддув в ЭЗД	20,0 мл/мин
Время удерживания 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида	8,04–8,06 мин

Библиография

[1] ТР ТС 005/2011 О безопасности упаковки

УДК 621.798.08:661.727.1(083.74)(476) МКС 71.040.99; 55.020

Ключевые слова: упаковка, газовая хроматография, формальдегид

gost.e-ecolog.ru