
ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EASC)

EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)



**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ**

**ГОСТ GB/T
34822—**
(проект, ВУ,
первая редакция)

ПРОДУКЦИЯ ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКАЯ.

**Определение содержания формальдегида методом
высокоэффективной жидкостной хроматографии.**

**(GB/T 34822-2017, Determination of formaldehyde in cosmetics —High
performance liquid chromatography, IDT)**

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его принятия

Минск
Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации
20__

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 общие правила 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 ПОДГОТОВЛЕН республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ) на основе перевода на русский язык стандарта на китайском языке, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протоколом от _____ 20__ г. № __)

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

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту GB/T 34822-2017, «Определение содержания формальдегида в косметике. Высокоэффективная жидкостная хроматография» («Determination of formaldehyde in cosmetics —High performance liquid chromatography», IDT).

Китайский стандарт утвержден техническим комитетом SAC/TC 257.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного европейского стандарта для увязки с наименованиями, принятыми в существующем комплексе межгосударственных стандартов.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

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

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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПРОДУКЦИЯ ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКАЯ
Определение содержания формальдегида методом
высокоэффективной жидкостной хроматографииPerfume and cosmetic products
Determination of formaldehyde content by high performance liquid chromatography

Дата введения _____

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания свободного формальдегида в парфюмерно-косметической продукции методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Стандарт не распространяется на зубные пасты.

Согласно настоящему стандарту, предел чувствительности к свободному формальдегиду в парфюмерно-косметической продукции 0,00015%, предел количественного определения 0,0005%.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходим следующий ссылочный стандарт. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).

GB/T 6682 Стандарт и методы испытаний воды для аналитических лабораторий¹.

3 Принцип

Образцы косметической продукции диспергируют растворителем, экстрагируют ультразвуком и центрифугируют, после чего формальдегид, растворенный в водной фазе, выделяют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Формальдегид реагирует с ацетилацетоном в аппарате для постколоночной дериватизации с образованием 3,5-диацетил-1,4-дигидролютидина, который обнаруживают с помощью флуоресцентного детектора, по времени удерживания, и количественно методом внешнего стандарта.

4 Реактивы и материалы

Если не указано иное, все применяемые реактивы должны быть особо чистыми, вода первой степени чистоты согласно стандарту GB/T 6682¹.

4.1 Аммония ацетат безводный.

4.2 Уксусная кислота ледяная².

4.3 Ацетилацетон: после дистилляции хранится при температуре 4°C в герметичном и защищенном от света месте, срок хранения — месяц.

4.4 Гидрофосфат натрия безводный с содержанием основного вещества не менее 98%.

4.5 Ортофосфорная кислота³ с содержанием основного вещества не менее ≥85 %.

4.6 Дихлорметан.

4.7 Бутилацетат.

4.8 Формальдегид: от 37% до 40%. Номер CAS, название на английском языке, молекулярная формула и относительная молекулярная масса формальдегида приведены в таблице А.1 Приложения А.

Проект, первая редакция

¹ ГОСТ ISO 3696-2013 «Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля» (В приложении В GB/T 6682 приведено сравнение требований к воде с требованиями, установленными в ISO 3696:1987. Вода первой степени чистоты используется для аналитических испытаний со строгими требованиями, включая испытания с требованиями к содержанию частиц, например, вода для высокоэффективной жидкостной хроматографии.)

² ГОСТ 35048-2023 Добавки пищевые. Кислота уксусная ледяная E260. Общие технические условия

³ ГОСТ 6552-80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия

4.9 Приготовление раствора соляной кислоты с массовой концентрацией 0,002 моль/л: отмеряют 9 мл соляной кислоты (37%), доводят объем раствора водой до 1 л, а затем разбавляют 0,1 моль/л раствор соляной кислоты водой в пропорции 1 к 50.

4.10 Приготовление водного раствора натрия гидрофосфата с массовой концентрацией 0,006 моль/л: взвешивают 0,852 г натрия гидрофосфата безводного (4.4), растворяют в воде и переливают в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят объем до метки водой и с помощью ортофосфорной кислоты (4.5) регулируют уровень pH до 2,1, используют в качестве подвижной фазы.

4.11 Приготовление дериватизационного реактива: взвешивают 62,5 г аммония ацетата безводного в лабораторном стакане вместимостью 500 мл, прибавляют соответствующее количество воды для растворения, переливают в мерную колбу вместимостью 1 л. Отмеряют 7,5 мл уксусной кислоты ледяной и 5,0 мл ацетилацетона, доводят объем метки водой. Данный дериватизационный реактив необходимо хранить в герметичных условиях вдали от солнечного света. Срок хранения при температуре ниже 25 °C – 4 недели.

Примечание: каждое приготовление дериватизационного реактива требует коррекции стандартной кривой с помощью стандартного раствора формальдегида.

4.12 Приготовление стандартного исходного раствора формальдегида (4.8): готовят стандартный исходный раствор формальдегида и калибруют до концентрации примерно 3,7 г/л в соответствии с методом, приведенным в Приложении В, а затем разбавляют подвижной фазой (4.10) для получения серии стандартных рабочих растворов с градиентом концентрации 8,00 мкг/мл или менее. В качестве альтернативы приобретают стандартный исходный раствор формальдегида в концентрации 100 мкг/мл, разбавляют его подвижной фазой (4.10) и готовят серию стандартных рабочих растворов в концентрациях 0,05 мкг/мл, 0,1 мкг/мл, 0,5 мкг/мл, 1,0 мкг/мл, 5,0 мкг/мл и 8,00 мкг/мл.

5. Приборы и оборудование

5.1 Высокоэффективный жидкостный хроматограф (ВЭЖХ): с флуоресцентным детектором.

5.2 Лабораторные весы: с ценой деления 0,0001 г и 0,01 г соответственно.

5.3 Устройство постколоночной дериватизации.

5.4 Вортекс-миксер.

5.5 Ультразвуковой очиститель.

5.6 Центрифуга: скорость не менее 3000 об/мин.

5.7 Мембрана для фильтрации водной фазы с размером пор 0,45 мкм.

6. Этапы анализа

6.1 Подготовка образцов

Кремы и лосьоны: взвешивают 0,2 г образца (с точностью до 0,0001 г) и переносят в центрифужную пробирку вместимостью 50 мл, прибавляют точно 20,0 мл дихлорметана (4.6) и 20,0 мл раствора соляной кислоты (4.9), перемешивают при помощи вортекс-миксера. Экстрагируют ультразвуком в течение 3 мин, центрифугируют при 3000 об/мин в течение 2 мин, надосадочную жидкость, фильтруют через 0,45 мкм мембрану для фильтрации водной фазы, применяют фильтрат в качестве раствора для анализа, анализ проводят в тот же день.

Продукция на водной основе: взвешивают 0,25 г образца (с точностью до 0,0001 г) и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, с помощью подвижной фазы (4.10) растворяют и доводят объем до метки. Затем фильтруют с помощью мембраны для фильтрации водной фазы 0,45 мкм, фильтрат применяют в качестве исследуемого раствора, анализ проводят в тот же день.

Лак для ногтей: 20,0 мл раствора соляной кислоты (4.9) аккуратно переносят в центрифужную пробирку вместимостью 50 мл, прибавляют 0,2 г образца (с точностью до 0,0001 г), затем прибавляют 20,0 мл бутилацетата и перемешивают на вортекс-миксере. Экстрагируют ультразвуком в течение 3 мин, центрифугируют при 3000 об/мин в течение 2 мин, надосадочную жидкость фильтруют через мембрану для фильтрации водной фазы с размером пор 0,45 мкм. Фильтрат используют в качестве исследуемого раствора, анализ проводят в тот же день.

Если содержание формальдегида в образце слишком высоко, концентрация выходит за пределы диапазона градуировочного графика, можно разбавить фильтрат подвижной фазой (4.10) и после этого провести анализ.

6.2 Условия хроматографирования

6.2.1 Эталонные условия жидкостной хроматографии

а) Хроматографическая колонка: ZORBAX SB-Aq, 4,6×250 мм, 5 мкм, или аналогичная;

б) Флуоресцентный детектор: длина волны возбуждения 425 нм, длина волны эмиссии 510 нм.

- с) Подвижная фаза: раствор гидрофосфата натрия 0,006 моль/л, с помощью ортофосфорной кислоты (4.5) доведенный до pH 2,1 (4.10);
- д) Скорость потока подвижной фазы: 1,0 мл/мин.
- е) Температура хроматографической колонки: 30 °С.
- ф) Объем вводимой пробы: 10 мкл.

6.2.2 Эталонные условия постколоночной дериватизации

Эталонные условия постколоночной дериватизации:

- а) Скорость потока дериватизационного раствора для постколоночной дериватизации: 0,5 мл/мин.
- б) Температура реакционного сосуда для постколоночной дериватизации: 100 °С.

6.3 Построение градуировочного графика

Проводят исследование ряда градуировочных стандартных исходных растворов формальдегида (4.12) в соответствии с условиями хроматографирования (6.2), в качестве ординаты берут площадь хроматографических пиков, в качестве абсциссы - концентрацию соответствующего раствора, и строят градуировочный график. Хроматограмма высокоэффективной жидкостной хроматографии производных формальдегида от стандартного образца приведена на рисунке С.1 в Приложении С.

6.4 Анализ образца

Проводят анализ раствора образца (6.1) в соответствии с условиями хроматографирования (6.2), записывают время удерживания и площадь хроматографических пиков, классифицируют образец по времени удерживания и рассчитывают соответствующую концентрацию из градуировочного графика по площади пика. Содержание анализируемого вещества в растворе образца должно находиться в диапазоне концентраций градуировочного графика. В случае образцов с повышенным содержанием формальдегида раствор образца можно соответствующим образом разбавить подвижной фазой (4.10) и затем провести анализ.

Помимо классификации по времени удерживания, при необходимости можно провести дополнительное качественное подтверждение, сравнив спектры флуоресценции измеряемого вещества со спектрами производных от стандартного образца. Спектр производных формальдегида от стандартного образца приведена на рисунке С.2 в Приложении С.

6.5 Холостой опыт

Соблюдают вышеописанные процедуры обработки образцов и измерений, за исключением отбора проб.

7 Вычисления

7.1 Кремы и лосьоны, лаки для ногтей:

Результат рассчитывают по формуле (1), из полученного результата следует вычесть результат контрольного опыта:

$$X = \frac{20 \times (c - c_0)}{m} \times 10^{-4}, \quad (1)$$

где

X — содержание формальдегида в образце, %;

c — концентрация формальдегида в растворе образца в микрограммах на миллилитр (мкг/мл), определенная по градуировочной кривой;

c₀ — концентрация формальдегида в растворе холостой пробы, найденная по градуировочной кривой, в микрограммах на миллилитр (мкг/мл);

m — масса образца в граммах (г).

7.2 Продукция на водной основе

Результат рассчитывают по формуле (2), из полученного результата следует вычесть результат контрольного опыта:

$$X = \frac{25 \times (c - c_0)}{m} \times 10^{-4}, \quad (2)$$

где

X — содержание формальдегида в образце, %;

c — концентрация формальдегида в растворе образца в микрограммах на миллилитр (мкг/мл), определенная по градуировочной кривой;

c₀ — концентрация формальдегида в растворе холостой пробы, найденная по градуировочной кривой, в микрограммах на миллилитр (мкг/мл);

m — масса образца в граммах (г).

8 Коэффициент извлечения

При концентрации от 0,0005% до 0,2%, коэффициент извлечения для данной методики в пределах от 86,2% до 99,1%, с относительным стандартным отклонением (RSD) от 0,3% до 4,6%

9 Допустимое отклонение

Абсолютная погрешность между двумя независимыми измерениями, полученными в повторяющихся условиях, не должна превышать 10% от среднего арифметического значения.

Приложение А

(справочное)

**Номер CAS, английское название, молекулярная формула
и относительная молекулярная масса формальдегида**

Номер CAS, название на английском языке, молекулярную формулу и относительную молекулярную массу формальдегида см. в таблице А.1.

Т а б л и ц а А.1 Номер CAS, название на английском языке, молекулярная формула
и относительная молекулярная масса формальдегида

Название	Номер CAS	Название на английском языке	Молекулярная формула	Относительная молекулярная масса
Формальдегид	50-00-0	formaldehyde	HCHO	30,03

Приложение В

(обязательное)

Калибровка стандартного исходного раствора формальдегида

В.1 Общее описание

Точная калибровка стандартного раствора формальдегида с концентрацией около 3,7 г/л, применяется для построения рабочей градуировочной кривой.

В.2 Принцип

Формальдегид в стандартном исходном растворе реагирует с избытком йода, а оставшийся йод титруют стандартным раствором натрия тиосульфата.

В.3 Реактивы

Если не указано иное, все применяемые реактивы должны быть аналитически чистыми, вода: деионизированная вода класса 3 по стандарту GB/T 6682.

В.3.1 Раствор формальдегида: концентрация от 37% до 40%.

В.3.2 Раствор натрия гидроксида: 1 моль/л.

В.3.3 Раствор соляной кислоты: 1 моль/л.

В.3.4. Раствор крахмала: 10 г/л, готовят непосредственно перед применением.

В.3.5 Стандартный раствор йода: $c(I_2)=0,1$ моль/л, взвешивают 12,69 г йода и 35 г калия йодида, прибавляют 100 мл воды, после растворения прибавляют 3 капли соляной кислоты, доводят водой до объема 1 л, фильтруют и переносят во флакон из коричневого стекла.

В.3.6 Стандартный раствор натрия тиосульфата: $c(Na_2S_2O_3)=0,1$ моль/л, приготовленный и откалиброванный в соответствии с GB/T 601⁴.

В.3.7 Стандартный исходный раствор формальдегида: 10 г раствора формальдегида (В.3.1) помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят до метки водой. Концентрация такого раствора формальдегида составляет около 3,7 г/л.

В.4 Этапы анализа

Помещают точно 5,0 мл стандартного исходного раствора формальдегида (В.3.7) в мерную колбу вместимостью 250 мл, содержащую йод. Аккуратно отмеряют пипеткой 25 мл стандартного раствора йода (В.3.5), прибавляют 10 мл раствора натрия гидроксида (В.3.2), закупоривают пробкой, хорошо встряхивают и инкубируют в темном месте в течении 15 мин. Затем добавляют 11 мл соляной кислоты (В.3.3), для подкисления раствора. Закупоривают, хорошо встряхивают и инкубируют в темном месте в течении 15 мин. Проводят титрование избытка йода стандартным раствором натрия тиосульфата (В.3.6). Когда раствор станет светло-желтым, прибавляют 1 мл раствора крахмала (В.3.4) и продолжают титрование стандартным раствором натрия тиосульфата до исчезновения синего окрашивания. Одновременно проводят контрольный опыт с реактивом. Концентрацию стандартного раствора формальдегида рассчитывают по формуле (В.1):

$$c = \frac{(V_0 - V_1) \times c_1 \times 15}{5}, \quad (B.1)$$

где

c — концентрация стандартного исходного раствора формальдегида в граммах на литр (г/л);

V_0 — объем стандартного титрующего раствора натрия тиосульфата, израсходованный на холостое титрование реактива, в миллилитрах (мл);

V_1 — объем стандартного титрующего раствора натрия тиосульфата, израсходованный на титрование раствора формальдегида, в миллилитрах (мл);

c_1 — концентрация стандартного раствора натрия тиосульфата в молях на литр (моль/л).

⁴ ГОСТ 244-76 Натрия тиосульфат кристаллический. Технические условия

Приложение С (справочное)

Хроматограмма высокоэффективной жидкостной хроматографии и спектры производных формальдегида

Хроматограмма высокоэффективной жидкостной хроматографии производного формальдегида от стандартного образца приведена на рисунке С.1. Спектр производного формальдегида от стандартного образца приведена на рисунке С.2.

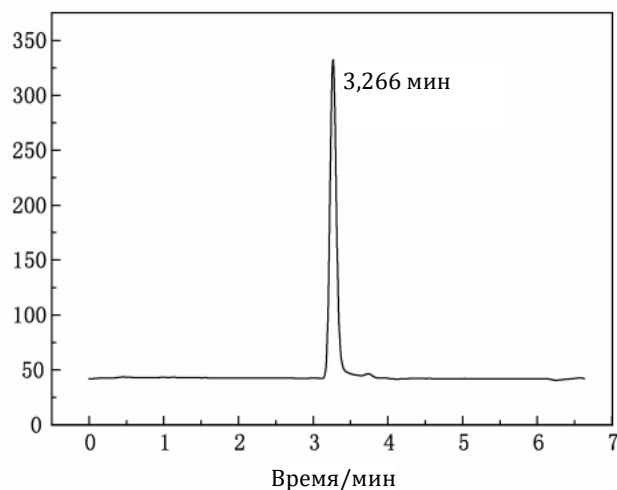


Рис. С.1 Хроматограмма высокоэффективной жидкостной хроматографии производного формальдегида от стандартного образца

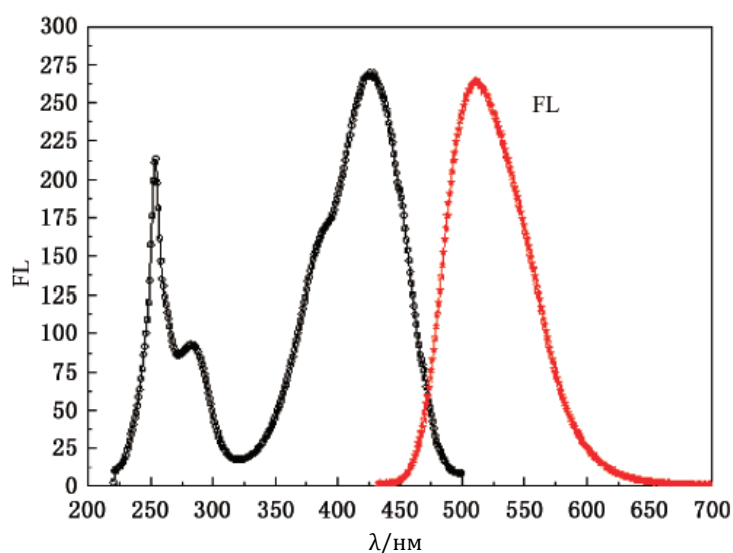


Рис. С.2 Спектр производного формальдегида от стандартного образца

УДК

МКС 71.100.70

IDT

Ключевые слова: косметическая продукция, крем косметический, лосьон, лак для ногтей, продукция на водной основе, формальдегид, высокоэффективная жидкостная хроматография.

(проект ВУ, первая редакция)

Республиканское унитарное предприятие «Белорусский государственный институт метрологии»

Директор БелГИМ

А. В. Казачок

Заместитель директора

Ю.С. Иванов

Начальник отдела пищевой и
с/х продукции

Н.В. Вощула

Начальник отдела НИОЗТМ, НТП

Р.М. Андросенко

Начальник сектора

В.И. Никитин

Ведущий инженер по стандартизации

Т.В. Королькова