ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 17075— 2008

КОЖА

Метод определения содержания хрома (VI)

ISO 17075 : 2007
Leather — Chemical test — Determination chromium (VI) content
(IDT)

Издание официальное

БЗ 1—2009/579

Москва
Стандартинформ
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Центральный научно-исследовательский институт кожевенно-обувной промышленности» (ОАО «ЦНИИКП») на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Управлением технического регулирования и стандартизации Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25 декабря 2008 г. № 772-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 17075—2007 «Кожа. Химические испытания. Определение содержания хрома (VI)» («Leather — Chemical tests — Determination chromium (VI) content»).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5—2004 (пункт 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении С

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2009

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован, распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 1
4 Основные принципы . . . 1
5 Реактивы . . . 2
6 Аппаратура . . . 2
7 Проведение анализа . . . 2
7.1 Отбор и подготовка образцов кож . . . 2
7.2 Проведение экстрагирования хрома (VI) из образцов кож . . . 2
7.3 Определение хрома (VI) в растворе, полученном после экстрагирования . . . 3
7.4 Приготовление раствора сравнения . . . 3
7.5 Построение градуировочного графика . . . 3
7.6 Определение степени извлечения . . . 3
7.6.1 Влияние матрицы . . . 3
7.6.2 Влияние армированного пластика . . . 4
8 Обработка результатов . . . 4
8.1 Определение содержания хрома (VI) . . . 4
8.2 Степень извлечения (согласно 7.6.1) . . . 4
8.3 Обработка результатов . . . 5
9 Протокол испытаний . . . 5
Приложение А (справочное) Измененная фаза материала . . . 5
Приложение В (справочное) Точность . . . 6
Приложение С (справочное) Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам . . . 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОЖА

Метод определения содержания хрома (VI)

Leather.
Method of chromium (VI) content determination

Дата введения — 2010—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на кожу всех видов и устанавливает метод определения содержания в ней водовымываемого хрома (VI) не менее 3 мг/кг.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:
ИСО 2418:2002 Кожа. Методы отбора проб и идентификация лабораторных образцов
ИСО 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытания
ИСО 4044: 2008 Кожа. Подготовка образцов для химического анализа
ИСО 4684:2005 Кожа. Метод определения содержания летучих веществ

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применен следующий термин с соответствующим определением:

3.1 **содержание водовымываемого хрома (VI):** Количество хрома (VI) в коже, определенное данным методом после экстрагирования фосфатным буферным раствором с pH 7,5—8,0.

Примечание — Содержание водовымываемого хрома (VI) выражают в миллиграммах на килограмм (мг/кг) кожи, в пересчете на абсолютно сухое вещество.

4 Основные принципы

Водовымываемый хром (VI) извлекают из образцов кожи фосфатным буферным раствором с pH 7,5—8,0 в присутствии веществ, которые усиливают этот процесс.

Хром (VI) в экстракте окисляет 1,5-дифенилкарбазид в 1,5-дифенилкарбазон, образуя красно-фиолетовый комплекс с хромом, который может быть количественно определен фотометрическим методом при 540 нм.

Результаты, полученные этим методом, зависят от условий экстрагирования. Результаты, полученные при использовании других условий экстрагирования (растворы для экстрагирования, pH, продолжительность экстрагирования и т.д.), не сопоставимы с результатами, полученными методом, описанным в настоящем стандарте.

Издание официальное

5 Реактивы

Все используемые реактивы должны иметь квалификацию «ч.д.а.».

5.1 Приготовление раствора для экстрагирования

Растворяют 22,8 г гидрофосфата калия тригидрата $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ в 1000 см³ воды, подкисленной фосфорной кислотой до pH 8,0 ± 0,1 (5.3). Для удаления кислорода раствор обрабатывают аргоном или азотом (5.6).

5.2 Приготовление раствора дифенилкарбазида

1,0 г 1,5-дифенилкарбазида $CO(NHNHC_6H_5)_2$ растворяют в 100 см³ ацетона $(CH_3)_2CO$, подкисленного одной каплей ледяной уксусной кислоты CH_3COOH.

Полученный раствор хранят в стеклянной посуде темно-коричневого цвета не более 14 дней при температуре + 4 °С.

5.3 Приготовление раствора фосфорной кислоты

700 см³ ортофосфорной кислоты плотностью 1,71 г/см³ разбавляют дистиллированной водой до объема 1000 см³.

5.4 Приготовление рабочего раствора калия двухромовокислого

2,829 г калия двухромовокислого $K_2Cr_2O_7$ (5.8) растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доводят до метки. 1 см³ этого раствора содержит 1 мг хрома.

5.5 Приготовление стандартного раствора калия двухромовокислого

1 см³ раствора (5.4) переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки раствором (5.1). 1 см³ этого раствора содержит 1 мкг хрома.

5.6 Аргон или азот, без кислорода.

Предпочтение следует отдавать инертному газу аргон вместо азота, так как аргон имеет более высокую плотность, чем воздух.

5.7 Дистиллированная вода 3-го класса качества — по ИСО 3696.

5.8 Калий двухромовокислый $K_2Cr_2O_7$ высушенный в течение (16 ± 2) ч при (102 ± 2) °С.

5.9 Метанол для хроматографии.

6 Аппаратура

6.1 Аппарат для встряхивания с частотой вращения 50—150 мин$^{-1}$.

6.2 Коническая колба с притертой пробкой вместимостью 250 см³.

6.3 Аэродинамическая труба, насыщенная газом, расходомер.

6.4 pH-метр со стеклянным электродом.

6.5 Мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм (тефлон или найлон).

6.6 Мерные колбы вместимостью 25 см³, 100 см³ и 1000 см³

6.7 Пипетки различных вместимостей.

6.8 Спектрофотометр или фотометр, имеющий длину волны 540 нм.

6.9 Фотометрическая кювета из кварца с толщиной рабочего слоя 4 см или любая другая подходящая кювета.

6.10 Стеклянные или полипропиленовые патроны, заполненные подходящей фазой материала, например, армированным пластиком (RP) 18.

6.11 Система для экстрагирования твердой фазы (SPE) с вакуумным устройством или стойкий к растворителям медицинский шприц.

7 Проведение анализа

7.1 Отбор и подготовка образцов кож

Отбор образцов кож — по ИСО 2418, измельчение кожи — по ИСО 4044. Измельчение проводят незадолго до проведения экстракции. Если отбор образцов в соответствии с ИСО 2418 не представляется возможным (например, кожа от готовых изделий — обуви, предметов одежды), то подробности отбора образцов должны быть отражены в протоколе испытаний.

7.2 Проведение экстрагирования хрома (VI) из образцов кож

Навеску кожи (2,00 ± 0,01) г взвешивают с погрешностью до 0,001 г. 100 см³ дегазированного раствора для экстрагирования (5.1) пипеткой переносят в коническую колбу (6.2). Вытесняют кислород в колбе аргоном или азотом (5.6) с помощью аэродинамической трубы с расходомером (6.3) в течение 5 мин (со скоростью 50 ± 10 см³ /мин).

Удаляют аэродинамическую трубу с расходомером, добавляют измельченные образцы кожи и закрывают колбу пробкой. Объем экстракта обозначают V_0.

Для получения экстракта хрома (VI) суспензию с измельченной кожей перемешивают в течение (180 ± 5) мин на аппарате плавными круговыми движениями так, чтобы измельченная кожа не приставала к стенкам колбы. Следует избегать слишком быстрого перемешивания.

Немедленно после завершения 3-х часового экстрагирования содержимое конической колбы фильтруют через мембранный фильтр в стеклянный сосуд с притертой пробкой.

Определяют pH раствора, который должен быть между 7,5 и 8,0. Если pH раствора находится за пределами этого диапазона значений, начинают процедуру заново.

7.3 Определение хрома (VI) в растворе, полученном после экстрагирования

Подготавливают патроны следующим образом:

- патрон (6.10) промывают сначала 5 см^3 метанола (5.9);
- затем 5 см^3 дистиллированной воды (5.7);
- затем 10 см^3 раствора для экстрагирования (5.1).

Не следует допускать высыхания патрона (6.10) в течение или после обработки.

Из раствора, полученного по 7.2, берут 10 см^3 (V_1) и количественно пропускают через патрон (6.10) по системе SPE с вакуумным устройством (6.11).

Собирают элюат в мерную колбу вместимостью 25 см^3 (6.6). Затем патрон промывают 10 см^3 раствора для экстрагирования (5.1). Раствор после промывания патрона также переносят в эту колбу и доводят до метки (V_2) раствором для экстрагирования (5.1). Обозначают этот раствор как S_1.

Пипеткой (6.7) вместимостью 10 см^3 (V_3) переносят раствор S_1 в мерную колбу (6.6) вместимостью 25 см^3. Заполняют колбу раствором для экстрагирования (5.1) на 3/4 объема. Добавляют 0,5 см^3 раствора фосфорной кислоты (5.3) и затем 0,5 см^3 раствора дифенилкарбазида (5.2), содержимое колбы (V_4) доводят до метки раствором для экстрагирования (5.1) и хорошо перемешивают.

Полученный раствор выдерживают в течение (15 ± 5) мин. Затем измеряют оптическую плотность раствора при 540 нм в кювете с толщиной рабочего слоя 4 см. Для сравнения используют раствор (7.4). Измеренную оптическую плотность обозначают A_1.

Пипеткой отбирают 10 см^3 раствора S_1, переносят в мерную колбу вместимостью 25 см^3 и проводят опыт, как это описано выше, но без добавления раствора дифенилкарбазида (5.2). Измеряют оптическую плотность раствора при 540 нм в кювете с толщиной рабочего слоя 4 см. Измеренную оптическую плотность обозначают, как A_2.

7.4 Приготовление раствора сравнения

Заполняют колбу вместимостью 25 см^3 на 3/4 объема раствором для экстрагирования (5.1), добавляют 0,5 см^3 фосфорной кислоты (5.3) и 0,5 см^3 раствора дифенилкарбазида (5.2). Доводят до метки раствором для экстрагирования (5.1) и тщательно перемешивают. Этот раствор готовят ежедневно и хранят в темном месте. С контрольным раствором проводят опыт, аналогичный опыту, указанному в 7.3, исключая пропуск раствора через SPE с вакуумным устройством.

7.5 Построение градуировочного графика

Растворы для построения градуировочного графика готовят из стандартного раствора (5.5) в мерных колбах вместимостью 25 см^3. Содержание хрома (VI) в этих растворах должно находиться в диапазоне измерений.

Для построения градуировочного графика используют не менее шести стандартных растворов в диапазоне (0,5—15,0) см^3 (5.5). Данные объемы стандартного раствора (5.5) пипеткой помещают в мерные колбы вместимостью 25 см^3. Добавляют 0,5 см^3 фосфорной кислоты (5.3) и 0,5 см^3 раствора дифенилкарбазида (5.2) в каждую колбу.

Доводят до метки раствором для экстрагирования (5.1) и оставляют на (15 ± 5) мин. Измеряют оптическую плотность растворов при 540 нм в кювете (6.9) с контрольным раствором, полученным в 7.4.

Строят градуировочный график (ГГ), откладывая на оси X содержание хрома (VI) в микрограммах на миллилитр (мкг/см^3), а на оси Y — оптическую плотность растворов.

В некоторых случаях при анализе растворов можно использовать более высокие или более низкие кюветы. Выбранная толщина рабочего слоя должна гарантировать, что используемый диапазон калибровки находится в пределах линейного диапазона измерения спектрофотометра. Измеренная оптическая плотность не должна превышать 0,9.

7.6 Определение степени извлечения

7.6.1 Влияние матрицы

Определение степени извлечения (далее — процент экстракции) обеспечивает информацию о возможных матричных эффектах, которые могут влиять на результаты.

Смешивают 10 см³ раствора (7.2) с раствором, содержащим известное количество хрома (VI), так, чтобы суммарная концентрация хрома (VI) была в два раза больше, чем в экстракте (± 25 %). Выбирают концентрацию растворов таким образом, чтобы окончательный объем раствора максимально составлял 11 см³. Измеряют оптическую плотность этого раствора относительно растворов (7.3). Полученные относительные плотности обозначают A_{1s} и A_{2s}.

Оптическая плотность раствора должна быть в диапазоне градуировочного графика (ГГ). В противном случае следует повторить процедуру, используя меньший объем пробы. Степень извлечения должна быть больше 80 %.

Примечание — Если добавленный хром (VI) не обнаружен, это может быть признаком того, что кожа содержит его недостаточное количество. В случаях, если степень извлечения согласно 7.6.2 больше 90 %, то после детальных исследований можно сделать заключение, что анализируемая кожа не содержит хром (VI) или содержит его ниже предела чувствительности реакции.

Степень извлечения — индикатор того, работает ли метод или на результаты накладываются матричные эффекты. В этом случае степень извлечения больше 80 %.

7.6.2 Влияние армированного пластика

Отбирают пипеткой стандартный раствор для калибровки (5.5). Отбираемый объем, соответствующий содержанию хрома (VI) в коже, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки раствором для экстрагирования (5.1).

Дальнейший анализ осуществляют аналогично определению хрома (VI) в коже, заменив ее на армированный пластик и исключив применение патрона.

Сравнивают полученный результат со взятой концентрацией хрома (VI). В случае, когда хром (VI) не обнаружен в образце кожи, концентрация хрома (VI) в растворе будет 6 мкг/100 см³. Степень извлечения будет больше чем 90 %. Если степень извлечения равна или меньше чем 90 %, то материал армированного пластика не подходит для этой процедуры и должен быть заменен.

8 Обработка результатов

8.1 Определение содержания хрома (VI)

$$W_{Cr(VI)} = \frac{(A_1 - A_2)\cdot V_0 \cdot V_2 \cdot V_4}{V_1 \cdot V_3 \cdot m \cdot F},$$

где $W_{Cr(VI)}$ — массовая доля вымываемого хрома (VI) в коже, мг/кг;

A_1 — оптическая плотность анализируемого раствора с дифенилкарбазидом;

A_2 — оптическая плотность анализируемого раствора без дифенилкарбазида;

F — содержание хрома (VI), найденное по градуировочному графику (Y/X), см³/мкг;

m — масса взятого образца кожи, г;

V_0 — общий объем экстрагирования, см³;

V_1 — количество, взятое от общего объема экстрагирования, см³;

V_2 — общее количество элюата (S_1) после прохода через колонку SPE, для получения которого был отобран объем V_1, см³;

V_3 — объем, взятый из элюата S_1, см³;

V_4 — окончательный объем, взятый из S_1, см³.

$$W_{Cr(VI)\text{-dry}} = W_{Cr(VI)} \cdot D,$$

где D — коэффициент пересчета результата испытаний на абсолютно сухое вещество

$$D = \frac{100}{100 - w},$$

где: w — массовая доля влаги образца, определенного по ИСО 4684, %

8.2 Степень извлечения (согласно 7.6.1)

$$\eta = \frac{[(A_{1s} - A_{2s}) - (A_1 - A_2)]}{\rho \cdot F} 100,$$

где η — степень извлечения, %;

ρ — содержание добавленного хрома (VI) (7.6), мкг/см³;

F — содержание хрома (VI) (7.3), определенное по градуировочному графику (Y/X), см³/мкг;

A_{1s} — оптическая плотность анализируемого раствора после добавленного хрома (VI) и дифенилкарбазида;

A_{2s} — оптическая плотность анализируемого раствора после добавленного хрома (VI), но без дифенилкарбазида;

A_1 — оптическая плотность анализируемого раствора с дифенилкарбазидом;

A_2 — оптическая плотность анализируемого раствора без дифенилкарбазида.

8.3 Обработка результатов

Содержание хрома (VI) приводят в миллиграммах на килограмм (мг/кг) с округлением до 0,1 мг. Содержание хрома пересчитывают на абсолютно сухую кожу. Определение влаги по ИСО 4684 с точностью до 0,1 %.

Кожа содержит различные компоненты (например, красители), что затрудняет проведение экстракции. Поэтому результаты при содержании хрома (VI) менее 3 мг/кг имеют большой разброс и ограниченную достоверность. Отсюда следует, что степень обнаружения не может быть меньше 3 мг/кг.

В случае обнаружения содержания хрома (VI) более 3 мг/кг, сравнивают ультрафиолетовый и видимый спектры (*UV/VIS*) испытуемого раствора со спектрами стандартного раствора (7.5). Это позволит определить, что положительный результат получен благодаря воздействию примесей.

9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

- содержание водовымываемого хрома (VI), полученного по 8.1;
- ссылку на настоящий стандарт;
- описание испытуемого образца и деталей проведения отбора образцов кож (7.1) (при необходимости);
- используемую толщину рабочего слоя кюветы, если она не равна 4 см;
- результаты, выраженные в миллиграммах на килограмм (мг/кг) с точностью до 0,1 мг/кг;
- содержание влаги в коже, %;
- степень извлечения, если ее значение ниже чем 80 % или выше чем 105 %;
- любые отклонения от требований настоящего метода.

Приложение А
(справочное)

Измененная фаза материала

В межлабораторных испытаниях патроны, заполненные 1 г RP 18 (армированным пластиком), и сами патроны DIONEX (Dionex OnGuard-RP, номер 39595), были проверены и одобрены. Другие потенциальные патроны поставляются WATERS (WATERS Sep-Pak Plus tC_{18})[1)]. Однако, в некоторых случаях можно использовать другие фазы или брать материала SPE больше, чем 1 г. В любом случае, степень извлечения должна быть проверена очень тщательно. Древесный уголь не пригоден для экстрагирования.

[1)] Dionex OnGuard-RP и WATERS Sep-Pak Plus tC_{18} являются примерами подходящих и доступных продуктов. Это информация приводится для удобства пользователей этого документа и не является рекламой.

Приложение В
(справочное)

Точность

Результаты, полученные для двух отдельных испытаний, приведены в таблицах В.1 и В.2.

Таблица В.1 — Результаты испытания 1 для двух типов кожи

Содержание в миллиграммах на килограмм (мг/кг)

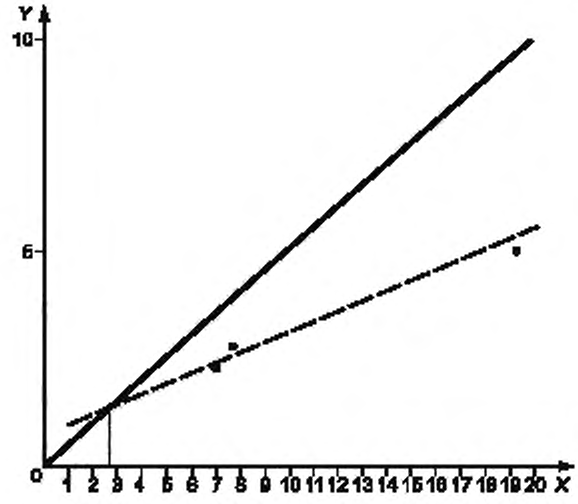
Содержание хрома (VI)[a)]	Повторяемость[b)]	Воспроизводимость[b)]
7,04	1,58	3,22
7,83	1,11	3,54

[a)] Среднее содержание.
[b)] P 95 %, фактор 2,8.

Таблица В.2 — Результаты испытания 2 для одного типа кожи

Лаборатории	Содержание хрома (VI), мг/кг			Среднее содержание, мг/кг
1001a	19,40	18,70	19,3	19,13
1002a	20,60	21,30	21,7	21,20
1006a	21,80	22,20	21,8	21,93
1007a	19,00	18,00	21,0	19,33
1008a	25,00	24,30	24,9	24,73
1009a	19,20	17,80	18,3	18,43
1010a	16,80	13,60	13,7	14,70
501a	20,90	20,60	18,1	19,87
504a	22,00	20,00	19,00	20,33
505a	15,20	14,70	16,2	15,37
507a	24,10	23,40	25,7	24,40
508a	20,60	19,50	21,1	20,40
512a	18,70	15,40	16,5	16,87
2892a	18,40	19,00	—	18,70
2893a	16,40	16,40	—	16,40
2894a	19,40	19,30	18,9	19,20

Принимая во внимание данные, приведенные на рисунке В.1, среднее значение предела обнаружения метода составляет 3 мг/кг.



X — содержание хрома в межлабораторных тестах (2003—2005 гг.)
Y — отклонения от среднего содержания

Рисунок В.1 — Предел чувствительности хрома (VI) предлагаемым методом

Приложение С
(справочное)

Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам

Таблица С.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 2418:2002	ГОСТ 938.0—75 Кожа. Правила приемки. Методы отбора проб
ИСО 3696:1987	*
ИСО 4044:2008	ГОСТ 938.0—75 Кожа. Правила приемки. Методы отбора проб
ИСО 4684:2005	*
* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.	

УДК 675.06:006.354 ОКС 59.140.30 М11

Ключевые слова: кожа, метод, содержание хрома (VI), экстрагирование, градуировочный график, степень извлечения

Редактор *О.А. Стояновская*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *А.С. Черноусова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 19.08.2009. Подписано в печать 09.09.2009. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,95. Тираж 146 экз. Зак. 573.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru