ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 16181— 2015

ОБУВЬ

Критические вещества, потенциально присутствующие в обуви и ее деталях. Метод определения содержания фталатов в обувных материалах

ISO 16181:2011
Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components — Determination of phthalates in footwear materials (IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 412 «Текстиль», Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт сертификации» (ОАО «ВНИИС») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык международного 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 19 июня 2015 г. № 752-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 16181:2011 «Обувь. Критические вещества, потенциально присутствующие в обуви и ее деталях. Определение содержания фталатов в обувных материалах» (ISO 16181:2011 «Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components — Determination of phthalates in footwear materials»).

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «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 (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2015

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ОБУВЬ

Критические вещества, потенциально присутствующие в обуви и ее деталях. Метод определения содержания фталатов в обувных материалах

Footwear. Critical substances potentially present in footwear and footwear components. Method for determination of phthalates in footwear materials

Дата введения — 2016—07—01

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ! Лица, использующие настоящий стандарт, должны быть знакомы с обычной лабораторной практикой. Данный стандарт не претендует на разрешение всех проблем безопасности, какие могут возникнуть в связи с его использованием. Пользователь несет ответственность за выполнение установленных правил безопасности и охраны здоровья в целях обеспечения соответствия всем требованиям национального регулирования.

ВНИМАНИЕ! Необходимо, чтобы испытания, осуществляемые в соответствии с настоящим стандартом, проводились специально обученным персоналом.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод испытаний для определения наличия фталатных соединений. Данный метод применим ко всем типам обувных материалов.

Примечание 1 — Данный метод испытаний может быть также использован для определения пластификаторов, отличных от подлежащих подтверждению, которые перечислены в 3.2.

Примечание 2 — ИСО/ТР 16178 определяет, какие материалы подлежат этому испытанию.

2 Принцип

Цель метода состоит в экстракции фталатов из обувных материалов, таких как кожа, текстиль, материалы с покрытием и пр. Этот метод использует аппаратуру для экстракции со смесью «*н*-гексан-ацетон» в качестве растворителя.

Общее содержание фталатного пластификатора, экстрагируемого смесью «*н*-гексан-ацетон», рассчитывают по весу. Для идентификации и количественного определения отдельных фталатов используют детектирование с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС).

3 Аппаратура и реагенты

3.1 Аппаратура

3.1.1 Весы с разрешением 1 мг.
3.1.2 Колба 50 мл.
3.1.3 Охлаждаемый водой холодильник.
3.1.4 Искробезопасный нагревательный кожух/ водяная баня.
3.1.5 Ультразвуковая ванна.
3.1.6 Микроволновый экстрактор.
3.1.7 Паровая баня или ротационный испаритель.

Издание официальное

3.1.8 Калиброванная мерная колба подходящего объема.

Избегают непосредственного контакта между образцами и лабораторной посудой и/или используемым оборудованием, чтобы минимизировать перекрестное загрязнение. Лабораторную посуду после мойки следует дополнительно прополоскать 0,1 моля азотной кислоты, а затем ацетоном, смесью ацетона с метанолом и/или циклогексаном. Сушат при температуре 110 °С в течение 1 ч.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Пары органических растворителей легко воспламеняемы, особенно при высокой температуре. Следует охлаждать лабораторную посуду перед использованием.

3.1.9 Газовый хроматограф с масс-селективным детектором (ГХ/МС).

3.2 Реагенты

Если не установлено другое, используют только реагенты признанной аналитической чистоты.

3.2.1 Вода, дистиллированная или эквивалентной чистоты.

3.2.2 *н*-гексан, CAS[1)] номер: 110-54-3.

3.2.3 Ди-изо-нонил фталат (DINP), CAS номер: 28553-12-0 или 68515-48-0.

3.2.4 Ди-(2-этилгексил) фталат (DEHP), CAS номер: 117-81-7.

3.2.5 Ди-н-октил фталат (DNOP), CAS номер: 117-84-0.

3.2.6 Ди-изо-децил фталат (DIDP), CAS номер: 26761-40-0 или 68515-49-1.

3.2.7 Бутил бензил фталат (BBP), CAS номер: 85-68-7.

3.2.8 Ди-бутил фталат (DBP), CAS номер: 84-74-2.

3.2.9 Ди-циклогексил фталат (DCHP), CAS номер: 84-61-7, внутренний стандарт.

3.2.10 Ацетон, CAS номер: 67-64-1.

3.2.11 Смесь «*н*-гексан-ацетон» (80/20 объемные доли, %).

3.2.12 Ди-изобутил фталат (DIBP), CAS номер: 84-69-5.

4 Отбор образцов

Испытуемый образец состоит из однородного материала, взятого из обуви, например кожи, текстильного материала, полимера, материала с покрытием или др. Приготовление образца включает отбор отдельных материалов из обуви и дальнейшую их обработку, в результате которой он должен представлять собой частицы размером не более 4 мм.

Примечание — Допустимо размолоть образец.

5 Процедура испытания

5.1 Приготовление растворов

5.1.1 Приготовление внутреннего стандартного раствора

Приготавливают исходный раствор в *н*-гексане внутреннего стандарта концентрацией 500 мг/мл.

5.1.2 Стандартный раствор

Приготавливают серию индивидуальных исходных стандартных растворов индивидуального фталата в *н*-гексане, как показано в таблице 1.

Таблица 1 — Стоковые растворы

Фталат	DIDP	DINP	DBP	BBP	DNOP	DEHP	DIBP
Концентрация, мг/мл	1000	1000	200	200	200	200	200

Из исходных стандартных растворов приготавливают соответствующие калибровочные растворы фталатов в *н*-гексане.

Используют не менее пяти соответствующих разведений калибровочного набора для создания калибровочных графиков, добавляя к каждому необходимое количество внутреннего стандарта и осуществляя ГХ/МС анализ.

Примечание — DIDP и DINP перекрываются в хроматограмме; целевые ионы выбраны, как указано в приложении А.

[1)] CAS: Международный CAS-номер присваивают химическим веществам американской организацией Chemical Abstract Services. Этот уникальный номер не несет информации ни о чистоте вещества, ни о производителе.

5.2 Процедуры экстракции

5.2.1 Общие положения

Приготавливают необходимое количество внутреннего стандартного раствора.

5.2.2 Холостой раствор

Для каждой серии испытаний необходимо приготовить холостой раствор. Для подготовки холостого раствора проводят полную процедуру испытаний (экстракцию по 5.2.3 или 5.2.4 и ГХ/МС анализ) в стеклянной колбе объемом 50 мл (см. 3.1.2), без образца.

5.2.3 Ультразвуковая экстракция

Аккуратно взвешивают (2,0 ± 0,1) г частиц представительного образца для испытаний и помещают их в стеклянную колбу объемом 50 мл (см. 3.1.2), снабженную тефлоновым запорным краном. Добавляют 40 мл смеси «*н*-гексан-ацетон» (см. 3.2.11), чтобы полностью смочить образец.

Экстрагируют фталат в ультразвуковой бане (см. 3.1.5) в течение 1 ч при 50 °С и переносят экстракт в мерную колбу объемом 50 мл (см. 3.1.8) после фильтрования или центрифугирования.

Доливают *н*-гексан до метки.

Переносят известный объем органической фазы в подходящую для образцов емкость газового хроматографа, добавляют необходимый объем раствора внутреннего стандарта и проводят ГХ/МС анализ. Если необходимо, дополнительно приготавливают разведенные растворы, используя исходный раствор, и повторяют анализ после добавления соответствующего объема внутреннего стандартного раствора.

5.2.4 Микроволновый экстрактор

Аккуратно взвешивают (2,0 ± 0,1) г частиц представительного образца для испытаний и помещают их в сосуд из политетрафторэтилена (РТФЭ). Добавляют достаточное количество смеси «*н*-гексан-ацетон» (см. 3.2.11) для того, чтобы смочить весь образец.

Экстрагируют фталат в микроволновом экстракторе. Для оптимизации экстракции следует использовать следующие параметры:

- мощность — 600 Вт;
- время — 15 мин;
- температура — 100 °С;
- давление — 10 бар (1 МПа).

Переносят экстракт в мерную колбу объемом 50 мл. Доводят до метки *н*-гексаном.

Переносят известный объем органической фазы в подходящую для образцов емкость газового хроматографа, добавляют необходимый объем раствора внутреннего стандарта и проводят ГХ/МС анализ. Если необходимо, дополнительно приготавливают разведенные растворы, используя исходный раствор, и повторяют анализ после добавления соответствующего объема внутреннего стандартного раствора.

5.3 Расчет результатов

По калибровочному графику определяют содержание каждого фталата P, выраженное в процентах, скорректированное по площади пика внутреннего стандарта, и интерполируют концентрацию фталата в микрограммах на миллилитр с учетом разбавлений. Вычитают значение концентрации в холостом растворе (см. 5.2.2) из значения концентрации в растворе образца в соответствии с формулой

$$P = \frac{V \cdot (c_s \cdot c_b)}{m \quad 1000},$$

где V — объем мерной колбы, мл;

m — скорректированная масса образца, г;

c_b — концентрация индивидуального фталата в холостом растворе, мг/мл;

c_s — концентрация индивидуального фталата в растворе образца, скорректированная на разбавление, мг/мл.

6 Протокол испытания

Протокол испытания должен включать, по крайней мере, следующее:

a) ссылка на настоящий стандарт;

b) все подробности, необходимые для полной идентификации испытуемого образца;

c) описание выбранной аппаратуры для экстракции;

d) процентное содержание по массе каждого перечисленного фталата в пластифицированном или испытанном материале;

e) любое отклонение, в т. ч. согласованное, от установленной процедуры.

Приложение А
(справочное)

Подходящая хромато-масс-спектрометрическая аппаратура, метод и данные о прецизионности при определении фталатных пластификаторов

А.1 Общие положения

Рекомендуется следующее оборудование, колонка и условия проведения анализа:

Оборудование: Agilent 6890 GC-MS, газово-хроматографическая (ГХ) масс-селективная (МС) установка, квадруполь.

Колонка: 5 %-ный фенилметилсилоксан для МС; длина 30 м; внутренний диаметр 0,32 мм и толщина пленки 0,25 мкм.

Газ-носитель: гелий.

Скорость потока: 2,0 мл/мин.

Температура инжектора: 250 °С, режим «без деления потока» или «с делением потока».

Объем вводимой пробы: 1,0 мкл.

Температурная программа: 150 °С в течение 1 мин;
до 250 °С при скорости нагревания 8 °С/мин;
до 290 °С при скорости нагревания 3 °С/мин;
изотермический режим — 5,00 мин;
полное время программы — 34 мин.

Температура линии переноса: 290 °С.

Режим МС: электронный удар

Типичные ионы-квантификаторы для фталатных пластификаторов приведены в таблице А.1

Таблица А.1 — Типичные ионы-квантификаторы для фталатных пластификаторов

Фталатные пластификаторы	Целевой ион	Q1	Q2
Ди-бутил фталат (DBP)	149	223	205
Бутил бензил фталат (BBP)	149	206	238
Ди-(2-этилгексил) фталат (DEHP)	149	167	279
Ди-н-октил фталат (DNOP)	149	279	261
Ди-изо-нонил фталат (DINP)	293	149	127
Ди-изо-децил фталат (DIDP)	307	149	141
Ди-циклогексил фталат (DCHP) (внутренний стандарт)	149	167	249
Ди-изобутил фталат (DIBP)	149	223	205

В зависимости от типа используемого оборудования необходимо устанавливать соответствующие условия эксплуатации.

А.2 Пределы детектирования и сведения о прецизионности

Пределы детектирования при ГХ/МС анализе для фталатов приведены в таблице А.2.

Таблица А.2 — Пределы детектирования при ГХ/МС анализе для фталатов

Фталат	DIDP	DINP	DBP	BBP	DNOP	DEHP	DCHP
Предел детектирования, мг/мл	3,0	2,5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Величина повторяемости r по шести анализам стандартного образца поливинилхлорида (ПВХ) составляет (38,62 ± 0,83) % для относительного коэффициента $C_{V,\,rel}$ = ± 2 %.

Величина повторяемости r по шести анализам изделия составляет (20,5 ± 0,71) % для относительного коэффициента $C_{V,\ rel}$ = ± 3 % для подобных изделий.

Примечание — Коэффициент вариации C_V является отношением стандартного отклонения к среднему значению (см. ИСО 3534-1).

Библиография

[1] ISO 3534-1, Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: General statistical terms and terms used in probability

[2] ISO/TR 16178 Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear component

[3] EN 14372:2004 Child use and care articles — Cutlery and feeding utensils — Safety requirements and tests

[4] Commission Directive 2005/84/EC of the European Parlement and of the Council of 14 December 2005 on phthalates in toys and child care articles

[5] Commission Directive 2001/95/EC of the European Parlement and of the Council of 3 December 2001 on general product safety

УДК 685.34.01:006.354 ОКС 61.060 М19

Ключевые слова: обувь, критические вещества, присутствие, фталаты, определение, метод, образец, процедура, измерение, результат, протокол

Редактор *Л.С. Зимилова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *А.С. Черноусова*
Компьютерная верстка *И.А Налейкиной*

Сдано в набор 15.07.2015. Подписано в печать 19.08.2015. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,70. Тираж 36 экз. Зак. 2836.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru