ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ ISO 17226-1-2010

Кожа
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА
Часть 1
Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии

Скура
ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ ФАРМАЛЬДЭГІДУ
Частка 1
Метад высокаэфектыўнай вадкаснай храматаграфіі

(ISO 17226-1:2008, IDT)

Издание официальное

БЗ 9-2010



Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 675.1.014:543.544.5.068.7(083.74)(476) МКС 59.140.30 КП 03 IDT

Ключевые слова: кожа, определение формальдегида, метод высокоэффективной жидкостной хроматографии

Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

1 ПОДГОТОВЛЕН национальным техническим комитетом по стандартизации № 12 «Легкая промышленность»

ВНЕСЕН Белорусским государственным концерном по производству и реализации товаров легкой промышленности

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 18 ноября 2010 г. № 71

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 17226-1:2008 Leather. Chemical determination of formaldehyde content. Part 1. Method using high performance liquid chromatography (Кожа. Химическое определение содержания формальдегида. Часть 1. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии).

Международный стандарт разработан техническим комитетом CEN/TC 289 «Кожа» Европейского комитета по стандартизации (CEN) совместно с Комиссией по химическим испытаниям Международного союза обществ технологов кожевенного производства и химиков (IUC Commission, IULTCS) в соответствии с соглашением по техническому сотрудничеству между Международной организацией по стандартизации (ISO) и CEN (Венское соглашение).

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Национальном фонде ТНПА.

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылки на международные стандарты актуализированы.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© Госстандарт, 2011

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения 1
2 Сопоставимость методов 1
3 Нормативные ссылки 1
4 Сущность метода 1
5 Реактивы 2
6 Аппаратура 2
7 Проведение определения 2
8 Выражение результатов 4
9 Протокол испытания 4
Приложение А (справочное) Точность: достоверность результатов метода высокоэффективной жидкосной хроматографии 5

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Кожа
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА
Часть 1
Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии

Скура
ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ ФАРМАЛЬДЭГІДУ
Частка 1
Метад высокаэфектыўнай вадкаснай храматаграфіі

Leather
Chemical determination of formaldehyde content
Part 1
Method using high performance liquid chromatography

Дата введения 2011-07-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает определение содержания свободного и выделяемого формальдегида в коже методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Данный метод является избирательным и не обладает чувствительностью по отношению к окрашенным экстрактам.

Содержание формальдегида измеряется количеством свободного и извлеченного в результате гидролиза формальдегида, содержащимся в водном экстракте кожи при стандартных условиях.

2 Сопоставимость методов

При сравнении метода настоящего стандарта с методом, установленным в ISO 17226-2, отклонения результатов для обоих аналитических методов должны быть сопоставимыми, но абсолютные значения результатов испытаний могут не совпадать. Поэтому при возникновении разногласий применение метода настоящего стандарта является предпочтительным.

3 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).

ISO 2418:2002 Кожа. Испытания химических, физических свойств, механические испытания и испытания на прочность. Местоположение образцов

ISO 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний

ISO 4044:2008 Кожа. Химические испытания. Подготовка образцов для химического анализа

ISO 4684:2005 Кожа. Химические испытания. Определение содержания летучих веществ

4 Сущность метода

Метод определения является избирательным. Формальдегид отделяется от других альдегидов и кетонов и количественно определяется в виде его производного методом жидкостной хроматографии. Детектируется свободный формальдегид и формальдегид, извлеченный при проведении экстракции в результате гидролиза.

Пробу экстрагируют раствором детергента при 40 °С. Экстракт смешивают с 2,4-динитрофенилгидразином, вступающим в реакцию с альдегидами и кетонами с образованием соответствующих гидразонов. Гидразоны разделяют методом ВЭЖХ с обращенной фазой, детектируют при длине волны 360 нм и проводят их количественное определение.

Издание официальное

5 Реактивы

Если не указано иное, используют реактивы с аналитической степенью чистоты. Вода должна иметь степень чистоты 3 по ISO 3696:1987. Все растворы являются водными.

5.1 Реактивы для приготовления основного раствора формальдегида

5.1.1 Раствор формальдегида с массовой долей приблизительно 37 %.
5.1.2 Раствор йода концентрации 0,05 моль/л (12,68 г йода в 1 л раствора).
5.1.3 Раствор гидроксида натрия концентрации 2,0 моль/л.
5.1.4 Раствор серной кислоты концентрации 2,0 моль/л.
5.1.5 Раствор тиосульфата натрия концентрации 0,1 моль/л.
5.1.6 Раствор крахмала с массовой долей 1 % (1 г крахмала в 100 мл воды).

5.2 Реактивы для метода ВЭЖХ

5.2.1 Раствор додецилсульфоната натрия (детергента) с массовой долей 0,1 % (1 г детергента в 1 000 мл воды).
5.2.2 Раствор динитрофенилгидразина (ДНФГ), полученный растворением 0,3 г ДНФГ (2,4-динитрофенилгидразина) в 100 мл концентрированной (с массовой долей 85 %) *о*-фосфорной кислоты. (ДНФГ перекристаллизовывают из водного раствора ацетонитрила с массовой долей 25 %).
5.2.3 Ацетонитрил

6 Аппаратура

Аппаратура, обычно используемая в лабораториях, а также следующая аппаратура:
6.1 Мерные колбы вместимостью 10, 500 и 1 000 мл.
6.2 Колбы Эрленмейера вместимостью 100 и 250 мл.
6.3 Стекловолоконный фильтр GF3 (или **стеклянный пористый фильтр** G3 диаметром от 70 до 100 мм).
6.4 Водяная баня, обеспечивающая поддержание температуры (40 ± 0,5) °С, оснащенная устройством для встряхивания колб или мешалкой.
6.5 Термометр с ценой деления 0,1 °С в диапазоне от 20 °С до 50 °С.
6.6 Система ВЭЖХ с ультрафиолетовым детектированием при длине волны 360 нм.
6.7 Мембранный фильтр, полиамидный, с размером пор 0,45 мкм.
6.8 Аналитические весы, обеспечивающие взвешивание с точностью отсчета до 0,1 мг.

7 Проведение определения

7.1 Определение содержания формальдегида в основном растворе

7.1.1 Приготовление основного раствора формальдегида

Пипеткой переносят 5 мл раствора формальдегида (5.1.1) в мерную колбу вместимостью 1 000 мл (6.1), содержащую приблизительно 100 мл воды, и доводят объем раствора в колбе деминерализованной водой до метки. Полученный раствор является основным раствором формальдегида.

7.1.2 Определение

Пипеткой переносят 10 мл полученного раствора в колбу Эрленмейера вместимостью 250 мл (6.2) и перемешивают с 50 мл раствора йода (5.1.2). Добавляют раствор гидроксида натрия (5.1.3) до появления желтой окраски. Выдерживают в течение (15 ± 1) мин при 18 °С – 26 °С для протекания реакции и затем добавляют при перемешивании 15 мл серной кислоты (5.1.4).

После добавления 2 мл раствора крахмала (5.1.6) титруют избыток йода раствором тиосульфата натрия (5.1.5) до изменения окраски. Проводят три параллельных определения. Аналогичным образом проводят титрование не менее двух холостых растворов, где раствор формальдегида заменен на 10 мл воды.

$$\rho_{FA} = \frac{(V_0 - V_1) \times c_1 \times M_{FA}}{2},$$

где ρ_{FA} – концентрация основного раствора формальдегида, мг/10 мл;
V_0 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование холостого раствора, мл;

V_1 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование раствора пробы, мл;
M_{FA} – относительная молекулярная масса формальдегида, 30,02 г/моль;
c_1 – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/л.

7.2 Определение содержания формальдегида в коже методом ВЭЖХ

7.2.1 Отбор и подготовка образцов

Отбор образцов по возможности проводят в соответствии с ISO 2418. Если проведение отбора образцов в соответствии с ISO 2418 невозможно (например, в случае отбора образцов готовой продукции: обуви, одежды и др.), в протоколе испытания приводят подробное описание метода отбора образцов. Измельчают кожу в соответствии с ISO 4044.

Если результат определения должен быть указан в пересчете на сухое вещество, проводят испытание другого образца этой же кожи по ISO 4684 для определения содержания влаги.

7.2.2 Экстрагирование

Взвешивают (2 ± 0,1) г кожи в подходящем сосуде. Пипеткой переносят 50 мл раствора детергента (5.2.1) в колбу Эрленмейера и нагревают до 40 °С. Переносят предварительно взвешенное количество кожи в колбу, затем закрывают ее стеклянной пробкой (см. следующий абзац). Перемешивают содержимое колбы или равномерно встряхивают колбу при (40 ± 0,5) °С в водяной бане (6.4) в течение (60 ± 2) мин. Сразу же после этого теплый экстрагирующий раствор отфильтровывают под вакуумом через стекловолоконный фильтр (6.3) в колбу. Охлаждают фильтрат в закрытой колбе до комнатной температуры 18 °С – 26 °С.

Не допускается изменять соотношение кожа/раствор. Экстрагирование и определение следует проводить в один и тот же день.

7.2.3 Реакция с ДНФГ

Пипеткой переносят 4 мл ацетонитрила (5.2.3), аликвоту отфильтрованного элюата (7.2.2) объемом 5 мл и 0,5 мл раствора ДНФГ (5.2.2) в мерную колбу вместимостью 10 мл (6.1). Доводят объем раствора в колбе деминерализованной водой до метки и встряхивают колбу рукой для перемешивания содержащихся в ней компонентов. Оставляют раствор не менее чем на 60 мин, но не более чем на 180 мин. После фильтрования через мембранный фильтр (6.7) анализируют пробу методом ВЭЖХ. Если полученное значение концентрации находится за пределами калибровочного диапазона, объем фильтрата уменьшают.

7.2.4 Условия хроматографирования методом ВЭЖХ (рекомендуемые)

Приведенные условия являются рекомендуемыми. Необходимо проверять полноту определения для метода ВЭЖХ (7.2.7), результаты проверки при этом должны находиться в диапазоне значений, приведенных в таблице А.1.

Скорость потока – 1,0 мл/мин.

Подвижная фаза – ацетонитрил/вода, 60:40.

Разделительная колонка – колонка с обращенной фазой С18 и предколонкой (1 см, RP18).

Длина волны ультрафиолетового детектирования – 360 нм.

Объем вводимой пробы – 20 мкл.

Примечание – Примером подходящей разделительной колонки, имеющейся в продаже, является колонка Merck 100, CH 18,2 (с высокой плотностью покрытия, 12 % С) [1)].

7.2.5 Построение калибровочного графика

Пипеткой переносят 0,5 мл основного раствора формальдегида, полученного в соответствии с 7.1.1, с известным содержанием формальдегида в мерную колбу вместимостью 500 мл (6.1), предварительно наполненную водой объемом приблизительно 100 мл. Перемешивают полученный раствор, доводят водой до метки и снова перемешивают. Полученный раствор является стандартным раствором для калибровки, т. е. стандартным раствором является раствор, содержащий приблизительно 2 мг формальдегида на миллилитр.

[1)] Данная информация приведена для удобства пользователя настоящего стандарта и не является рекомендацией ISO по использованию данной продукции.

В каждую из шести мерных колб вместимостью 10 мл (6.1) вводят 4 мл ацетонитрила (5.2.3), затем добавляют в колбы соответственно 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора для получения серии калибровочных растворов с различными концентрациями. Сразу же после введения раствора формальдегида (5.1.1) содержимое каждой колбы перемешивают и добавляют 0,5 мл раствора ДНФГ (5.2.2). Доводят объем растворов в колбах деминерализованной водой до метки и перемешивают. Не менее чем через 60 мин, но не более чем через 180 мин проводят анализ растворов после их фильтрования через мембранный фильтр (6.7) методом ВЭЖХ. Строят калибровочный график зависимости площади пика производного формальдегида от его концентрации, выраженной в миллиграммах на 10 мл.

7.2.6 Расчет содержания формальдегида в образцах кожи

$$w_F = \frac{\rho_S \times F}{m},$$

где w_F – концентрация формальдегида в образце с округлением до 0,01, мг/кг;
ρ_S – концентрация формальдегида, установленная по калибровочному графику, мкг/10 мл;
F – коэффициент разбавления, мл;
m – масса образца кожи, г.

7.2.7 Измерение полноты определения методом добавки известного количества определяемого вещества

В мерную колбу вместимостью 10 мл (6.1) вводят 4 мл ацетонитрила (5.2.3) и добавляют аликвоту фильтрата, полученного в соответствии с 7.2.2, объемом 2,5 мл. Затем добавляют точно рассчитанный объем стандартного раствора формальдегида, чтобы получить концентрацию, равную той, которая была определена в образце.

Проводят последующую обработку данного раствора и определение ρ_{S2} в соответствии с процедурами, приведенными в 7.2.3. Выполняют измерение полноты определения и записывают полученное значение в протокол испытания.

$$R_R = \frac{(\rho_{S2} - 0{,}5\rho_S) \times 100}{\rho_{FA1}},$$

где ρ_{S2} – концентрация формальдегида, установленная по калибровочному графику, мкг/10 мл;
ρ_S – концентрация формальдегида в образце, не содержащем добавку, мкг/10 мл;
ρ_{FA1} – количество добавленного формальдегида, мкг/10 мл;
R_R – степень извлечения с округлением до 0,1, %.

8 Выражение результатов

Результат определения выражают в виде концентрации формальдегида в испытуемом образце кожи с округлением до 0,1 мг/кг.

Если результат определения должен быть указан в протоколе испытания в пересчете на сухое вещество, умножают полученный результат определения на коэффициент 100(100 – w), где w – содержание влаги в процентах (%), определенное по ISO 4684. Если результаты представлены в пересчете на сухое вещество, указывают это в протоколе испытания.

9 Протокол испытания

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) тип, происхождение и обозначение испытанного образца кожи и использовавшийся метод отбора;

c) использовавшиеся условия аналитического определения;

d) результат аналитического определения содержания формальдегида;

e) любое отклонение от аналитической процедуры, в частности информацию о применении дополнительных операций;

f) дату испытания;

g) результат определения в пересчете на сухое вещество.

Приложение А
(справочное)

Точность: достоверность результатов метода высокоэффективной жидкостной хроматографии

При проведении совместных испытаний образцов кожи с неизвестным содержанием формальдегида с участием 10 лабораторий были получены следующие данные.

Таблица А.1 – Показатели, характеризующие достоверность результатов метода высокоэффективной жидкостной хроматографии

Образец кожи	Среднее содержание формальдегида, мг/кг	Повторяемость *r*, мг/кг	Воспроизводимость *R*, мг/кг	Полнота определения, %
A	7,65	1,27	3,13	94
B	17,69	3,82	7,97	96
C	28,69	5,40	11,42	91
D	102,16	20,82	64,33	94

Ответственный за выпуск *В. Л. Гуревич*

Сдано в набор 23.11.2010. Подписано в печать 11.01.2011. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная. Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,04 Уч.- изд. л. 0,48 Тираж 20 экз. Заказ 50

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
ЛИ № 02330/0552843 от 08.04.2009.
ул. Мележа, 3, комн. 406, 220113, Минск.

gost.e-ecolog.ru