ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ ISO 14184-1-2011

Материалы текстильные
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Часть 1
Определение содержания свободного и гидролизованного формальдегида методом водной экстракции

Матэрыялы тэкстыльныя
ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ ФАРМАЛЬДЭГІДУ

Частка 1
Вызначэнне змяшчэння свабоднага і гідралізаванага фармальдэгіду метадам воднай экстракцыі

(ISO 14184-1:1998, IDT)

Издание официальное

БЗ 9-2010



Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 677.017.89(083.74)(476) МКС 59.080.01 КП 03 IDT

Ключевые слова: материалы текстильные, определение содержания формальдегида, метод водной экстракции, формальдегид свободный, формальдегид гидролизованный

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 ТК BY 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 14 апреля 2011 г. № 17

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 14184-1:1998 Textiles. Determination of formaldehyde. Part 1. Free and hydrolized formaldehyde (water extraction method) (Текстиль. Определение содержания формальдегида. Часть 1. Свободный и гидролизованный формальдегид (метод водной экстракции).

Международный стандарт разработан Европейским комитетом по стандартизации (CEN) совместно с техническим комитетом ISO/TC 38 «Текстиль» Международной организации по стандартизации (ISO) в соответствии с соглашением по техническому сотрудничеству между 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.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования международного стандарта с целью применения обобщающего понятия в соответствии с ТКП 1.5-2004 (04100).

В стандарт внесено следующее редакционное изменение:

– пункт 5.1 после слов «50 мл» дополнен словами: «200 мл», выделенными в тексте курсивом.

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

Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному международному стандарту приведены в дополнительном приложении Д.А.

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 Нормативные ссылки 1
4 Реактивы 2
5 Аппаратура 2
6 Приготовление стандартного раствора и калибровка 2
7 Подготовка и кондиционирование образцов для испытания 3
8 Проведение испытания 4
9 Расчет и выражение результатов 4
10 Протокол испытания 5
Приложение А (обязательное) Стандартизация основного раствора формальдегида 6
Приложение В (справочное) Информация о точности метода 7
Приложение Д.А (справочное) Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному международному стандарту 8

Введение

В настоящее время в Республике Беларусь действует ГОСТ 25617-83 «Ткани и изделия льняные, полульняные, хлопчатобумажные и смешанные. Методы химических испытаний», который устанавливает метод определения количества свободного формальдегида в тканях и изделиях из них с отделками на основе формальдегидсодержащих смол. Однако вследствие развития международных связей для обеспечения признания результатов испытаний возникает необходимость применения технического нормативного правового акта, требования которого гармонизированы с международными нормами.

Настоящий стандарт не отменяет действия ГОСТ 25 617-83 и применяется, если контрактом, стандартом или техническими условиями на продукцию оговорено проведение определения содержания формальдегида по международным нормам.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Материалы текстильные
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА
Часть 1
Определение содержания свободного и гидролизованного формальдегида методом водной экстракции

Матэрыялы тэкстыльныя
ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ ФАРМАЛЬДЭГІДУ
Частка 1
Вызначэнне змяшчэння свабоднага і гідролізаванага фармальдэгіду метадам воднай экстракцыі

Textiles
Determination of formaldehyde
Part 1
Free and hydrolized formaldehyde (water extraction method)

Дата введения 2012-01-01

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ. Настоящий стандарт предусматривает использование веществ и/или операции, которые могут оказывать вредное воздействие на здоровье, если не принимать надлежащие меры предосторожности. Настоящий стандарт устанавливает требования только с учетом их технической применимости и не освобождает пользователя от правовых обязательств по соблюдению техники безопасности и охраны здоровья на любом из этапов, предусмотренных стандартом. При разработке настоящего стандарта предполагалось, что выполнение его положений будет возлагаться на людей, обладающих соответствующими квалификацией и опытом.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает определение содержания свободного формальдегида и формальдегида, извлеченного в результате гидролиза, методом водной экстракции. Данный метод может применяться для испытания проб текстильных материалов в любой форме.

Настоящий стандарт распространяется на текстильные материалы с содержанием свободного и гидролизованного формальдегида, определяемого методом, изложенным в настоящем стандарте, в диапазоне от 20 до 3 500 мг/кг. Нижний предел обнаружения составляет 20 мг/кг. Результат определения ниже указанного значения записывают в протокол испытания как «не обнаружен».

Метод определения выделенного формальдегида установлен в ISO 14184-2.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

ISO 139:2005 * Текстиль. Стандартные атмосферные условия для кондиционирования и испытаний

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

ISO 4793:1980 Фильтры лабороторные пористые. Класс пористости, классификация и обозначение

* Действует взамен ISO 139:1973.

Издание официальное

3 Сущность метода

Формальдегид экстрагируют водой из пробы текстильного материала при 40 ° С. Затем проводят колориметрическое определение содержания формальдегида.

4 Реактивы

Используют реактивы с аналитической степенью чистоты.

4.1 Дистиллированная вода или вода со степенью чистоты 3 – по ISO 3696.

4.2 Ацетилацетоновый реагент (реагент Нэша)

Растворяют 150 г ацетата аммония примерно в 800 мл воды (4.1), добавляют 3 мл уксусной или ледяной уксусной кислоты и 2 мл ацетилацетона, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 000 мл и доводят объем раствора водой (4.1) до метки. Раствор хранят в сосуде из темного стекла.

Примечание 1 – В течение первых 12 ч при хранении реагент слегка темнеет. Поэтому перед применением реагент следует выдержать в течение 12 ч. За исключением указанного начального периода при хранении, реагент пригоден для использования в течение продолжительного периода времени, составляющего не менее 6 нед. Поскольку чувствительность реагента при хранении в течение длительного периода времени может незначительно измениться, рекомендуется еженедельно проводить построение калибровочной кривой для корректировки стандартной кривой с учетом ее незначительных изменений.

4.3 Раствор формальдегида (далее – CH_2O) с концентрацией приблизительно 0,37 г/мл или массовой долей приблизительно 37 %.

4.4 Спиртовой раствор димедона

Для приготовления раствора растворяют 1 г димедона (диметилдигидрорезорцина или 5,5-диметилциклогександиона) в этиловом спирте и доводят объем раствора этиловым спиртом до 100 мл. Раствор готовят непосредственно перед использованием.

5 Аппаратура

5.1 Мерные колбы с пробками вместимостью 50, *200*, 250, 500 и 1 000 мл.

5.2 Колба с пробкой вместимостью 250 мл.

5.3 Пипетки мерные вместимостью 1, 5, 10 и 25 мл и пипетка градуированная вместимостью 5 мл.

Примечание 2 – Допускается использование систем автоматического дозирования, обладающих такой же погрешностью, как и пипетки.

5.4 Бюретки вместимостью 10 и 50 мл.

5.5 Фотоэлектроколориметр или спектрометр (длина волны 412 нм).

5.6 Испытательные пробирки: колориметрические пробирки или пробирки для спектрометра.

5.7 Водяная баня, обеспечивающая поддержание температуры (40 ± 2) °С.

5.8 Фильтры, изготовленные из термостойкого стекла с размером пор от 40 до 100 мкм (индекс размера пор Р100 в соответствии с ISO 4793).

5.9 Аналитические весы, обеспечивающие взвешивание с точностью отсчета до 0,2 мг.

6 Приготовление стандартного раствора и калибровка

6.1 Приготовление основного раствора

Готовят основной раствор формальдегида концентрации приблизительно 1 50 0 мг/л, разбавляя 3,8 мл раствора формальдегида (4.3) водой (4.1) до 1 л. Определяют концентрацию формальдегида в основном растворе, используя метод, приведенный в приложении А.

Записывают точную концентрацию титрованного основного раствора. Данный раствор хранят до 4 нед и используют для приготовления стандартных растворов.

6.2 Разбавление

При проведении испытания с использованием 1 г испытуемого образца и 100 мл воды точные значения концентрации калибровочных растворов, увеличенные в 100 раз, соответствуют значениям концентрации формальдегида в испытуемом образце.

6.2.1 Приготовление стандартного раствора (S2)

10 мл основного титрованного раствора формальдегида (содержащего 1,5 мг/мл или 1 500 мг/л формальдегида), приготовленного согласно 6.1, разбавляют в мерной колбе водой (4.1) до 200 мл. Полученный раствор содержит 75 мг/л формальдегида.

6.2.2 Приготовление калибровочных растворов

Готовят не менее пяти из указанных ниже калибровочных растворов, разбавляя водой (4.1) стандартный раствор (S2) в мерных колбах вместимостью 500 мл:

1 мл раствора S2 разбавляют до объема 500 мл, содержащего 0,15 мкг CH_2O/мл, что соответствует концентрации CH_2O в текстильном материале 15 мг/кг;

2 мл S2 разбавляют до объема 500 мл, содержащего 0,30 мкг CH_2O/мл, что соответствует концентрации CH_2O в текстильном материале 30 мг/кг;

5 мл S2 разбавляют до объема 500 мл, содержащего 0,75 мкг CH_2O/мл, что соответствует концентрации CH_2O в текстильном материале 75 мг/кг;

10 мл S2 разбавляют до объема 500 мл, содержащего 1,50 мкг CH_2O/мл, что соответствует концентрации CH_2O в текстильном материале 150 мг/кг;

15 мл S2 разбавляют до объема 500 мл, содержащего 2,25 мкг CH_2O/мл, что соответствует концентрации CH_2O в текстильном материале 225 мг/кг;

20 мл S2 разбавляют до объема 500 мл, содержащего 3,00 мкг CH_2O/мл, что соответствует концентрации CH_2O в текстильном материале 300 мг/кг;

30 мл S2 разбавляют до объема 500 мл, содержащего 4,50 мкг CH_2O/мл, что соответствует концентрации CH_2O в текстильном материале 450 мг/кг;

40 мл S2 разбавляют до объема 500 мл, содержащего 6,00 мкг CH_2O/мл, что соответствует концентрации CH_2O в текстильном материале 600 мг/кг.

Рассчитывают кривую регрессии первого порядка типа $y = a + bx$. Данную кривую регрессии используют для всех измерений. Если содержание формальдегида в испытуемом образце превышает 500 мг/кг, раствор пробы разбавляют.

Примечание 3 – Проведение указанного двойного разбавления необходимо для получения калибровочных растворов с такими же концентрациями формальдегида, как и в испытуемых растворах экстракта пробы. Если текстильный материал содержит 20 мг/кг формальдегида, для экстракции формальдегида из 1,00 г образца используют 100 мл воды; полученный раствор содержит 20 мкг формальдегида и из этого следует, что 1 мл испытуемого раствора содержит 0,2 мкг формальдегида.

7 Подготовка и кондиционирование образцов для испытания

Не допускается кондиционировать испытуемый образец, поскольку предварительное высушивание и влажность среды при кондиционировании могут привести к изменению содержания формальдегида в пробе. Перед испытанием пробу хранят в контейнере.

Примечание 4 – Пробу можно хранить в полиэтиленовом пакете, завернутом в алюминиевую фольгу. Указанная мера предосторожности во время хранения связана с тем, что формальдегид может диффундировать через поры пакета. Кроме того, катализаторы и другие соединения, присутствующие в товарном нестиранном текстильном изделии, могут реагировать с фольгой при непосредственном контакте с ней.

Разрезают два испытуемых образца, отобранных из пробы, на мелкие кусочки и взвешивают 1 г кусочков с точностью до 10 мг. Если содержание формальдегида является низким, увеличивают навеску испытуемого образца до 2,5 г для достижения достаточной точности определения.

Взвешенные кусочки каждого образца помещают в колбу с пробкой вместимостью 250 мл (5.2) и добавляют 100 мл воды (4.1). Плотно закрывают пробкой и помещают в водяную баню при (40 ± 2) °С на (60 ± 5) мин. Не реже чем через каждые 5 мин встряхивают колбу. Затем раствор фильтруют через фильтр (5.8) в другую колбу.

В спорных случаях параллельно проводят кондиционирование образца для расчета поправочного коэффициента, применяемого для корректировки массы образца, отобранного для испытания.

Вырезают из пробы образец, взвешивают и после кондиционирования (в соответствии с ISO 139) проводят повторное взвешивание. Используют полученные значения для расчета поправочного коэффициента. Поправочный коэффициент применяют для расчета массы кондиционированного испытуемого образца, используемого для получения экстракта.

8 Проведение испытания

8.1 Помещают 5 мл отфильтрованного раствора экстракта пробы в пробирку (5.6) и 5 мл каждого из калибровочных растворов формальдегида в другие пробирки (5.6). Добавляют в каждую пробирку 5 мл ацетилацетонового реагента и встряхивают пробирки.

8.2 Выдерживают испытательные пробирки сначала в водяной бане при (40 ± 2) °С в течение (30 ± 5) мин и далее при комнатной температуре в течение (30 ± 5) мин. Используя в качестве холостой пробы раствор, полученный растворением 5 мл реагента ацетилацетона в 5 мл воды и обработанный указанным выше способом, измеряют на спектрометре оптическую плотность в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 412 нм относительно воды (4.1).

8.3 Если предполагается, что содержание формальдегида в экстракте из текстильного материала превышает 500 мг/кг, или если значение, рассчитанное при проведении испытания раствора с соотношением компонентов 5 : 5, превышает 500 мг/кг, разбавляют экстракт до получения раствора с оптической плотностью, находящейся в диапазоне калибровочной кривой (коэффициент разбавления должен учитываться при обработке результатов).

8.4 Для учета влияния любых примесей или изменения цвета испытуемого раствора помещают 5 мл экстракта образца в отдельную испытательную пробирку, добавляют вместо ацетилацетона 5 мл воды (4.1) и обрабатывают указанным выше способом. Определяют оптическую плотность полученного контрольного раствора таким же образом, как указано выше, но с использованием в качестве холостой пробы воды (4.1).

8.5 Проводят не менее двух параллельных определений.

Внимание – Воздействие на образовавшийся раствор с желтой окраской прямых солнечных лучей в течение некоторого периода времени вызывает его выцветание. При наличии яркого солнечного света, если после образования в пробирках окрашенных растворов и перед измерением оптической плотности существует задержка (например, 1 ч), следует обеспечить защиту пробирок, например, закрывая их экраном, не содержащим формальдегид. При других условиях цвет является стабильным в течение значительного периода времени (как минимум в течение ночи) и измерение оптической плотности при необходимости может быть отложено.

8.6 При подозрении, что поглощение может быть вызвано не только присутствием формальдегида, но и присутствием, например, экстрагированных красителей, проводят проверочное испытание с использованием димедона (см. 8.7).

Примечание 5 – Димедон реагирует с формальдегидом, и поэтому окрашивание в результате реакции формальдегида не наблюдается.

8.7 Для проведения проверочного испытания с использованием димедона помещают 5 мл экстракта образца (при необходимости разбавленного, см. раздел 7) в испытательную пробирку, добавляют 1 мл спиртового раствора димедона и встряхивают.

Выдерживают раствор на водяной бане при (40 ± 2) °С в течение (10 ± 1) мин, затем добавляют 5 мл ацетилацетонового реагента, встряхивают и продолжают выдерживание раствора на водяной бане при (40 ± 2) °С в течение (30 ± 5) мин. Оставляют раствор в покое на (30 ± 5) мин при комнатной температуре. Определяют оптическую плотность раствора, используя в качестве холостого раствор, приготовленный таким же образом, как указано выше, но с добавлением воды вместо экстракта образца. Поглощение формальдегидом при длине волны 412 нм (4.1) должно отсутствовать.

9 Расчет и выражение результатов

Для каждого испытуемого образца корректируют оптическую плотность следующим образом:

$$A = As - Ab - (Ad),$$

где A – скорректированное значение оптической плотности;

As – измеренное значение оптической плотности испытуемого раствора;

Ab – измеренное значение оптической плотности холостой пробы;

Ad – измеренное значение оптической плотности контрольной раствора (только в случае изменения окраски или наличия другого загрязнения).

Используя скорректированное значение оптической плотности, определяют по калибровочной кривой содержание формальдегида в микрограммах на миллилитр.

Рассчитывают для каждого образца содержание извлеченного формальдегида F, мг/кг, по формуле

$$F = \frac{C \times 100}{W},$$

где C – концентрация формальдегида в растворе, определенная по калибровочному графику, мг/л.

W – масса испытуемого образца, г.

Рассчитывают среднеарифметическое двух значений.

Если результат определения составляет менее 20 мг/кг, содержание формальдегида указывают в протоколе испытания как «не обнаружен».

10 Протокол испытания

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) дату поступления пробы, способ ее хранения перед испытанием и дату испытания;

c) описание испытанной пробы и ее упаковки;

d) массу испытанных образцов и при необходимости поправочный коэффициент для массы;

e) диапазон калибровочного графика;

f) содержание извлеченного из пробы формальдегида, выраженное в соответствии с разделом 9.

g) любое отклонение, по соглашению или иное, от установленного метода.

Приложение А
(обязательное)

Стандартизация основного раствора формальдегида

А.1 Общие положения

Необходимо провести точную стандартизацию основного раствора, содержащего приблизительно 1 500 мкг/мл формальдегида, для построения точной калибровочной кривой, используемой в колориметрическом анализе.

А.2 Сущность стандартизации раствора

Аликвота основного раствора реагирует с избытком сульфита натрия с последующим его титрованием раствором кислоты в присутствии индикатора тимолфталеина.

А.3 Аппаратура

А.3.1 Мерная пипетка вместимостью 10 мл.
А.3.2 Мерная пипетка вместимостью 50 мл.
А.3.3 Бюретка вместимостью 50 мл.
А.3.4 Колба Эрленмейера вместимостью 150 мл.

А.4 Реактивы

А.4.1 Сульфит натрия, раствор концентрации c (Na_2SO_3) = 1 моль/л, приготовленный растворением 126 г безводного Na_2SO_3 в 1 л воды (4.1).
А.4.2 Тимолфталеин, спиртовой раствор концентрации 10 г/л.
А.4.3 Серная кислота, раствор концентрации c (H_2SO_4) = 0,01 моль/л.

Примечание – Может быть использован стандартизированный реактив, имеющийся в продаже, или реактив должен быть стандартизирован с использованием стандартного раствора гидроксида натрия.

А.5 Проведение стандартизации

Переносят пипеткой 50 мл раствора сульфита натрия (А.4.1) в колбу Эрленмейера (А.3.4). Добавляют две капли раствора индикатора тимолфталеина (А.4.2). Добавляют при необходимости несколько капель серной кислоты (А.4.3) до исчезновения голубой окраски.

Вводят в колбу пипеткой 10 мл основного раствора формальдегида (снова появляется голубая окраска). Титруют раствор серной кислотой (А.4.3) до исчезновения голубой окраски. Записывают объем израсходованного раствора серной кислоты.

Примечание 1 – Объем серной кислоты должен составлять приблизительно 25 мл.

Примечание 2 – Вместо индикатора тимолфталеина допускается использовать калиброванный pH-метр, в этом случает достижение конечной точки титрования происходит при pH = 9,5.

Титрование раствора проводят дважды.

А.6 Расчет

1 мл израсходованного раствора серной кислоты концентрации 0,01 моль/л соответствует содержанию 0,6 мг формальдегида в 1 мл основного раствора.

По формуле

$$\frac{\text{Объем израсходованной серной кислоты в миллилитрах} \times 0{,}6 \times 1\,000}{\text{Объем пробы основного раствора в миллилитрах}}.$$

Рассчитывают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений и используют полученное значение концентрации при построении калибровочной кривой для колориметрического анализа.

Приложение В
(справочное)

Информация о точности метода

Настоящий метод основан на финском методе, для которого было установлено, что его точность зависит от содержания формальдегида в пробе и для однородных проб характеризуется следующими значениями:

содержание формальдегида	приблизительное значение погрешности
мг/кг	%
1 000	0,5
100	2,5
20	15
10	80

Из-за специфических условий метода невозможно доказать, что результаты определения ниже 20 мг/кг относятся к содержанию формальдегида.

Следует отметить, что калибровочный график, используемый в методе настоящего стандарта, отличается от калибровочного графика, применявшегося для получения указанных выше результатов.

Приложение Д.А
(справочное)

Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному международному стандарту

Таблица Д.А.1 – Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному международному стандарту

Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
ISO 139:20 05 Текстиль. Стандартные атмосферные условия для кондиционирования и испытаний	IDT	СТБ ISO 139-2008 Материалы текстильные. Стандартные атмосферные условия для кондиционирования и испытаний

Ответственный за выпуск *В. Л. Гуревич*

Сдано в набор 10.05.2011. Подписано в печать 08.06.2011. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,51 Уч.- изд. л. 0,56 Тираж 20 экз. Заказ 1089

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