ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

Былғары
ФОРМАЛЬДЕГИД АНЫҚТАУДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІ
2-бөлім
Колориметрлік талдау пайдаланылатын әдіс

Кожа
ХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА
Часть 2
Метод с использованием колориметрического анализа

ҚР СТ ИСО 17226-2-2009

ISO 17226.2: 2008 Leather. Chemical determination of formaldehyde content – Part 2: Method using colorimetric analysis (IDT)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті (Мемстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

Былғары

ФОРМАЛЬДЕГИД АНЫҚТАУДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІ
2-бөлім
Колориметрлік талдау пайдаланылатын әдіс

ҚР СТ ИСО 17226-2-2009

ISO 17226.2: 2008 Leather. Chemical determination of formaldehyde content – Part 2: Method using colorimetric analysis (IDT)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті (Мемстандарт)

Астана

Алғысөз

1 Техникалық реттеу және метрология комитетінің «Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты» республикалық мемлекеттік кәсіпорны және «Жеңіл өнеркәсіп өнімдері» ТК 73 стандарттау бойынша техникалық комитеті **ДАЙЫНДАП ЕНГІЗДІ**

2 Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігі Техникалық реттеу және метрология комитеті төрағасының 2009 жылғы 25 қарашадағы № 582-од бұйрығымен **БЕКІТІЛІП ҚОЛДАНЫСҚА ЕНГІЗІЛДІ**

3 Осы стандарт ISO 17226-2:2008 Leather. Chemical determination of formaldehyde content – Part 2: Method using colorimetric analysis (ИСО 17226-2:2008 Былғары. Формальдегидтің болуын химиялық анықтау. 2-бөлім. Колориметрлік талдау пайдаланылатын әдіс) халықаралық стандартына балама.

Халықаралық стандарт Былғары өндеушілер-технологтар мен химиялық қоғам халықаралық одағының Физикалық қасиеттерді сынау комиссиясы СЕН/ТК 289 «Былғары» ынтымақтастықта әзірледі (IUP, IULTCS).

Ағылшын тілінен аударуды (en) «Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты» РМК орындады.

Сәйкестік деңгейі – балама (IDT).

4 Осы стандартта

«Техникалық реттеу туралы» 2004 жылғы 9 қарашадағы № 603-II;

«Тұтынушылар құқығын қорғау туралы» 1991 жылғы 5 маусымдағы № 640-XII Қазақстан Республикасы Заңдарының және

Қазақстан Республикасы Үкіметінің 2008 жылғы 8 қарашадағы №1031 қаулысымен бекітілген «Жеңіл өнеркәсіп өнімдерінің қауіпсіздігіне қойылатын талаптар;

Қазақстан Республикасы Үкіметінің 2008 жылғы 27 ақпандағы № 201 қаулысымен бекітілген «Балаларға арналған өнімдер мен бұйымдардың қауіпсіздігіне қойылатын талаптар» техникалық регламенттерінің нормалары іске асырылды.

5 БІРІНШІ ТЕКСЕРУ МЕРЗІМІ **2014 жыл**
ТЕКСЕРУ КЕЗЕҢДІЛІГІ **5 жыл**

6 АЛҒАШ РЕТ ЕНГІЗІЛДІ

Осы стандартқа өзгертулер туралы ақпарат «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» сілтемесінде, ал өзгертулер мәтіні «Мемлекеттік стандарттар» ай сайынғы ақпараттық сілтемелерінде жарияланады. Осы стандартты қайта қараған (жойған) немесе ауыстырған жағдайда тиісті ақпарат «Мемлекеттік стандарттар» ақпараттық сілтемесінде жарияланады

Осы стандарт Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитетінің рұқсатынсыз ресми басылым ретінде толықтай немесе бөлшектеліп басылып шығарыла, көбейтіле және таратыла алмайды

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

Былғары
ФОРМАЛЬДЕГИД АНЫҚТАУДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІ
2-бөлім
Колориметрлік талдау пайдаланылатын әдіс

Енгізілген күні 2010-01-01

1 Қолданылу саласы

Осы стандарт былғарыда бос және өршітілген формальдегидтің болуын анықтау әдісін белгілейді. Осы әдіс колориметрлік талдауға негізделеді.

Былғарыда формальдегидтің болуы өзімен бос формальдегид пен стандартты жағдайда өршіту жолымен былғарының ылғалданған үлгісінен бөлінген формальдегидтің жиынтығын білдіреді.

Осы әдіс абсолютті түрде дәл болып табылмайды, себебі былғарыда 412 нм жағдайында былғарыда формальдегид санын анықтау нәтижесіне әсер ете алатын бояғыштар сияқты түрлі құрамбірліктердің болуына сезімтал.

Осы стандартта және ҚР СТ ИСО 17226-1-2009 келтірілген формальдегидті анықтаудың екі әдісі жақын, бірақ абсолютті түрде бірдей емес нәтижелер беруі керек.

Даулы жағдайда төрелік ретінде ҚР СТ ИСО 17226-1 қарастырылған әдісті қолдану керек.

2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартты қолдану үшін мынадай сілтеме нормативтік құжаттар қажет:

ҚР СТ 1.9 Қазақстан Республикасының мемлекеттік стандарттау жүйесі. Халықаралық, өңірлік және шетел мемлекеттерінің ұлттық стандарттарын, стандарттау жөніндегі өзге нормативтік құжаттарды Қазақстан Республикасында қолдану тәртібі.

ҚР СТ ИСО 17226-1-2009 Былғары. Формальдегид болуын химиялық анықтау. 1-бөлім. Рұқсат етілімі жоғары сұйықтықтық хроматографиялық пайдаланумен әдіс.

ИСО 2418-2002** Былғары. Химиялық, физикалық және механикалық сынаулар мен беріктікке арналған сынаулар. Үлгілердің орналасқан орнын анықтау.

ИСО 3696-1987** Зертханалық талдауға арналған су. Техникалық талаптар мен сынау әдістері.

ИСО 4044-2008** Былғары. Химиялық талдау. Үлгілерді химиялық талдау үшін дайындау.

ИСО 4684-2005** Былғары. Химиялық сынаулар. Ұшпа заттардың болуын анықтау.

ЕСКЕРТПЕ Осы стандартты пайдаланған жағдайда сілтеме стандарттардың қолданысын жыл сайын шығарылатын «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» атты ақпараттық сілтеме бойынша үстіміздегі жылға арналған жағдай бойынша және сәйкес ай сайын шығарылатын үстіміздегі жылы жарияланған ақпараттық сілтемемен тексерген дұрыс. Егер сілтеме құжат ауыстырылған (өзгертілген) болса, онда осы стандартты пайдаланған кезде ауыстырылған (өзгертілген) құжатты жетекшілікке алған дұрыс. Егер сілтеме құжат ауыстырылмай жойылған жағдайда, онда оған сілтеме берілген ереже осы сілтемеге қатысы болмайтын бөлікте қолданылады.

Ресми басылым

* жариялауға жатады

** ҚР СТ 1.9-2007 сәйкес қолданылады

3 Қағидат

Былғары үлгісі 40 °С температурасы жағдайда тазартушы ерітінді көмегімен өңделеді. Үлгі ацетилацетонмен өңделеді, нәтижесінде формальдегид реакцияға түседі және ерітіндінің сары түсін береді (3,5-диацетил-1,4-дигидролютидин). Құрамның оптикалық тығыздығы 412 нм толқын ұзындығы жағдайда өлшенеді. Сынау үлгісіне арналған оптикалық тығыздықтың мәніне сәйкесетін формальдегид саны ұқсас жағдайларда құрылған калибрлік қисық бойынша анықталады.

4 Реактивтер

Талдаулар жүргізу үшін, егер өзгелері белгіленбесе, жалпы танылған аналитикалық класты реактивтер пайдаланылады. Су ИСО 3696 сәйкес 3 класты болуы керек. Барлық ерітінділер су ерітінділері болып табылады.

4.1 Формальдегидтің бастапқы ерітіндісіне арналған реактивтер.

4.1.1 Шамамен 37 % формальдегид болатын ерітінді.

4.1.2 Йод ерітіндісі, 0,05 моль/л, яғни литрге 12,68 г йод.

4.1.3 Натрий гидрототығының ерітіндісі, 2,0 моль/л.

4.1.4 Күкірт қышқылының ерітіндісі, 2,0 моль/л.

4.1.5 Натрий тиосульфатының ерітіндісі, 0,1 моль/л.

4.1.6 Крахмал ерітіндісі, 1 %, яғни 100 мл суға 1 г.

4.2 Колориметрлік әдіске арналған реагенттер.

4.2.1 Натрий додецилсульфонатының ерітіндісі (тазартушы) 0,1 %, 1000 мл суға 1 г.

4.2.2 1 ерітінді 1000 мл суға 150 г аммониум ацетаты + 3 мл мұздай сіркесу қышқылы+ 2 мл ацетилацетон (пентан-2,4-дион, CAS 123-54-6).

Күнделікті дайындап қараңғы жерде ұстау керек (сәулеге сезімтал).

4.2.3 2-ерітінді, 1000 мл суға 150 г аммониум ацетаты + 3 мл мұздай сіркесуы қышқылы.

4.2.4 Димедон ерітіндісі, 1000 мл суға 5 г.

Димедон таза суда жылдам ери алмайтындығын есте ұстау керек. Бұл жағдайда димедонды этанолдың шағын көлемінде ерітіп және содан кейін қажетті көлемге дейін сумен жеткізу керек.

5 Жабдық және көмекші материалдар

Кәдімгі зертхана жабдығы мен әсіресе төмендегілерді қолдану керек:

5.1 Сиымдылығы 10, 50, 1000 мл өлшемді құтылар.

5.2 Сиымдылығы 25, 100, 250 мл Эрленмейер құтылары.

5.3 Диаметрі 70 мм -100 мм шыны талшықтан торлы сүзгі, GF 8 (немесе шыны сәуле сүзгісі G 3).

5.4 Температурасы (40 ± 0,5)°С, термореле көмегімен реттелетін, сілкуші құтымен немесе араластырғышпен жабдықталған су моншасы.

5.5 Өлшенетін температуралар ауқымы20°С-тан 50°С-қа дейін, және бөлу бағамының шкаласы 0,1°С термометр.

5.6 Өлшеу дәлдігі ± 0,1 мг аналитикалық таразылар.

5.7 Спектрометр, (толқын ұзындығы, 412 нм).

5.8 Өлшеу ауқымы кемі 60 мин және шкаласының бөлу бағамы 1 с сағат.

6 Процедуралар

6.1 Бастапқы ерітіндіде формальдегидтің болуын анықтау процедурасы

6.1.1 Формальдегидтің бастапқы ерітіндісін дайындау

5 мл формалин ерітіндісін (4.1.1) тамшуырмен ішінде шамамен 100 мл су бар сиымдылығы 1000 мл (5.1) өлшемді құтыға салады. Содан кейін құтыны белгіге дейін минералынан айырылған сумен жеткізеді. Осы ерітінді формальдегидтің бастапқы ерітіндісі болып табылады.

6.1.2 Анықтама

Тамшуырмен 10 мл бастапқы ерітіндіні өлшеп алады және сиымдылығы 250 мл (5.2) Эрленмейер құтысына салады және 50 мл йод ерітіндісін (4.1.2) араластырады. Сары түс пайда болғанға дейін натрий гидроксидін (4.1.3) қосады. 18 °С-тан 26 °С-қа дейін температура жағдайында (15 ± 1) мин тыныштықта ұстайды, содан кейін араластырып тұрып 15 мл күкірт қышқылын (4.1.4) қосады.

2 мл крахмал ерітіндісін қосқаннан кейін (4.1.6) түс өзгергенге дейін натрий тиосульфатымен (4.1.5) йод артығын титрлейді. Үш жеке анықтау жүргізіледі. Осы тәсілмен, кем дегенде, екі бақылау ерітіндісін титрлейді.

Нәтиже мына формула бойынша есептеледі:

$$\rho_{FA} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c_1 \cdot M_{FA}}{2}, \qquad (1)$$

мұнда

ρ_{FA} - 10 мл (мг/10 мл) миллиграммда формальдегидтің бастапқы ерітіндісінің шоғыры;

V_0 - бақылау ерітіндісіне арналған тиосульфат ерітіндісінің титрі, миллилитрде (мл);

V_1 - үлгі-ерітіндіге арналған тиосульфат ерітіндісінің титрі, миллилитрде (мл);

M_{FA} - формальдегидтің салыстырмалы молекулярлық массасы, 30,02 г/моль;

c_1 - тиосульфат ерітіндісінің шоғыры, литрге мольде (моль/л).

6.2 Былғарыда колориметрлік тәсілмен формальдегидтің болуын анықтау процедурасы

6.2.1 Үлгілерді іріктеу және үлгілерді дайындау

Егер мүмкін болса, онда үлгілер ИСО 2418 сәйкес іріктелуі керек. Егер үлгіні іріктеу ИСО 2418 сәйкеспесе (мысалы, аяқ киім, киім сияқты дайын өнімнен алынған былғары), сынау хаттамасымен үлгіні іріктеу процедурасының ерекшеліктерін беру керек. Былғарыны ИСО 4044 сәйкес үгіту керек.

Егер нәтиже құрғақ зат негізінде берілсе, онда ылғал болуын есептеуге болатындай ИСО 4684 сәйкес сол былғарының қосымша үлгісіне сынау керек болады.

6.2.2 Шайғындау

Алдын ала өлшенген былғарыны (2 ± 0,1) г сиымдылығы 100 мл Эрленмейер (5.2) құтысына салады, тамшуырмен 50 мл тазарту ерітіндісін (4.2.1) қосады, содан кейін оны шыны тығынмен жабады (келесі параграфты қара). Құты ішіндегіні (40 ± 0,5) ^{0}С температурасы жағдайда су моншасында (5.4) 60 мин ± 2 мин бойына араластырады, қыздырады, аздап сілкиді. Жылы ерітінді ішіндегісін вакуум арқылы шыны талшықты сүзгі арқылы (5.3) құтыға жылдам сүзіп алу керек. Сүзіндіні жабық құтыда былғары мен ерітінді қатынасын өзгертпей (18 ^{0}С-26 ^{0}С) бөлме температурасына дейін суытады. Шайғындау мен талдауды жұмыс күні ішінде орындау керек.

6.2.3 Ацетилацетонмен реакция

6.2.3.1 6.2.2-т алынған 5 мл сүзіндіні тамшуырмен сиымдылығы Эрленмейер (5.2) құтысына салады және 5 мл 1 ерітіндіні (4.2.2) қосады. Эрленмейер құтысын шыны қақпақпен жабады. Ерітіндіні (30 ± 1) мин бойына (40 ± 1) °С температурасы жағдайда араластырады. Салқындағаннан кейін (қараңғы орында) 5 мл тазарту ерітіндісі (4.2.1) және 5 мл 1 ерітіндісі (4.2.2) қоспасынан алынған бақылау ерітіндісінде 412 нм толқын ұзындығы жағдайда спектрометрмен оптикалық тығыздықты өлшейді. E_p ретінде алынған оптикалық тығыздықты тіркейді.

Оптикалық тығыздықты анықтау мақсаты үшін 6.2.2-т алынған сүзіндінің бастапқы түсінен алынған 5 мл сүзіндіні (6.2.2) тамшуырмен сиымдылығы 25 мл (5.2) Эрленмейер құтысына салады және 5 мл ерітінді (4.2.3) қосады. Сәйкес осы әдіс үлгімен қолданылады. E_p ретінде алынған оптикалық тығыздықты тіркейді.

6.2.3.2 Құрамында формальдегид көп былғары үшін (>75 мг/кг) көлемі кемі 5 мл сынаманы алады және содан кейін оны 5 мл-ге дейін сумен жеткізеді.

МЫСАЛЫ Формальдегид құрамы шамамен 500 мг/кг құрайды.

Процедура: 0,5 мл сүзіндіні (6.2.2) тамшуырмен сиымдылығы 25 мл Эрленмейер құтысына (5.2) салады, 4,5 мл су қосады. Содан кейін 6.2.3.1 сипатталған процедураны өткізеді.

6.2.4 Формальдегидтің оптикалық тығыздығын анықтауға арналған тексеру реагенттерінің жарамдығына қойылатын талаптар

5 мл тазарту ерітіндісі (4.2.1) мен 5 мл 1 ерітіндінің (4.2.2) 5 мл тазарту құралы (4.2.1) мен 5 мл суға қатысты оптикалық тығыздығын өлшейді. Толқын ұзындығы 412 нм жағдайда 20 мм секцияда өлшенген тексеру реагенттерінің оптикалық тығыздығы ± 0,025 нм артық ауыспауы керек.

6.2.5 Ацетилмен боялуды тудыратын өзге құрамдарды сынау

6.2.2-т алынған 5 мл сүзіндіні 1 мл димедон ерітіндісімен (4.2.4) араластырады және оны (40 ± 1) °С температурасы жағдайда (30 ± 1) мин бойына қыздырады. (18 - 26) ^{0}С бөлме температурасы жағдайда салқындатуға қалдыру, 1 ерітінді (4.2.2) орнына 5 мл 2 ерітіндіден (4.2.3) тұратын сондай ерітіндімен салыстырып толқын ұзындығы 412 нм жағдайда спектрометрмен жасалған оптикалық тығыздыққа өлшеулер жүргізіледі. 20 мм секцияда өлшенген осы оптикалық тығыздық былғарының өлшенген үлгісінде байқалған формальдегид мәнінен 0,05 нм кем болуы керек.

Оптикалық тығыздық алынған формальдегид мәнінен артық болған жағдайда ҚР СТ ИСО 17226-1 сәйкес процедураны орындау керек. Егер бұл 0,05 нм мүмкін болмаса, жазба формальдегидке оң реакция себебі болуы мүмкін талдауларда пайдаланылған құрамдарды жеңіл сәйкестендіруге болатындай сәйкес әсер етулер үшін жасалуы керек.

6.2.6 Калибрлеу

6.7.1-т бойынша алынған формальдегидтің белгілі сандық болуымен 3 мл бастапқы ерітіндіні тамшуырмен алдын ала 100 мл сумен толтырылатын сиымдылығы 1000 мл өлшемді құтыға (5.1) енгізу керек. Араластыру, құтыға белгіге дейін жеткізіп су құю және әбден араластыру керек. Осы ерітінді шамамен 6 мг/мл болып калибрлеуге арналған стандартты ерітінді болып табылады.

Осы ерітіндіден тамшуырмен 3, 5, 10, 15, 20 және 25 мл ерітінді алу және сиымдылығы 50 мл құтыларға (5.1) салу және сумен толтыру керек. Осы ерітінділер 0,4 мкг/мл-ден 3,0 мкг/мл дейінгі шекте формальдегид шоғырына ие болуы керек (бұл мәндер берілген жағдайда 9 мг/кг-нан 75 мг/кг-ға дейінгі шегінде былғарыда формальдегид шоғырына сәйкеседі). Жоғары шоғырлар жағдайында сынаулар үшін сүзіндінің ең кіші сынамасын пайдалану керек.

Алынған алты ерітіндіден 5 мл ерітінді алады және тамшуырмен сиымдылығы 25 мл Эрленмейер құтысына (5.2) енгізеді, 5 мл 1 ерітіндіні (4.2.2) араластырады. Қоспаны (40 ± 1) °С температурасы жағдайда қыздыру және (30 ± 1) мин бойына сілку керек.

Өлшеулер бастағанға дейін спектрометрдің (5.7) нөлдік белгісін калибрлеу ерітіндісі өңделген бақылау үлгісімен белгілеу керек [5 мл 1 ерітінді (4.2.2) және 5 мл су].

Калибрлеу қисығын сызу және оған өлшенген оптикалық тығыздықтың миллилитрге микрограммда (мкг/мл) шоғырын белгілеу керек, х-ось: миллилитрге микрограммда (мкг/мл) шоғыр, у-ось: оптикалық тығыздық.

6.2.7 Былғары үлгісінде формальдегидтің болуын есептеу

Былғары үлгісінде формальдегидтің болуын мына формула бойынша анықтайды:

$$w_p = \frac{(E_p + E_e) \cdot V_o \cdot V_f}{F \cdot m \cdot V_a}, \qquad (2)$$

мұнда w_p - 0,1 мг/кг дейін дөңгелектелген килограммға миллиграммда үлгіде формальдегид шоғыры (мг/кг);

E_p - ацетилацетонмен реакциядан кейін сүзіндінің оптикалық тығыздығы;

E_e - сүзіндінің оптикалық тығыздығы (бастапқы түс);

V_o - миллилитрде сынама көлемі (мл) (қалыпты жағдайлар: 50 мл);

V_a - миллилитрде сүзіндіден алынған аликвот (мл) (қалыпты шарттар: 5 мл);

V_f - реакциядан кейін 6.2.3-т бойынша алынған ерітінді көлемі, миллилитрде (мл) (қалыпты жағдайлар: 10 мл);

F - калибрлік қисық градиенті (*у/х*), микрограммда миллилитрде (мл/мг);

m – былғары салмағы, граммда (г).

6.2.8 Түсіру және қайтару жылдамдығы

6.2.2-т алынған 2,5 мл сүзіндіні тамшуырмен сиымдылығы 10 мл (5.1) екі өлшемді құтыларға салады. Бір өлшемді құтыға калибрлеуге арналған формальдегидтің стандартты ерітіндісінің дәл анықталған көлемін қосу (6.2.6), үлгіде есептелген шамамен сондай шоғырды беру керек (үлгіні төменде қара). Екі өлшемді құтыны белгіге дейін толтыру керек.

Егер былғарыда формальдегид болуы кемі 20 мг/кг болса, 2,5 мл орнына 5 мл алу керек.

МЫСАЛЫ Егер былғары үлгісінде формальдегид болуы 30 мг/кг құраса, онда формальдегидтің 0,5 мл стандартты ерітіндісін (7.2.6) пайдалану керек.

Өлшемді құтылар ішіндегісін сиымдылығы 25 мл (5.2) Эрленмейер жеке құтысына салу керек. 5 мл 1 ерітіндіні қосу (4.2.2) және (40 ± 1) °С температурасы жағдайда (30 ± 1) мин бойына араластыру керек.

Салқындатқаннан кейін (сәуледен қорғау) 5 мл тазартатын құрал (4.2.1) және 5 мл 2 ерітіндіден (4.2.3) дайындалған ерітіндімен салыстырғанда, толқын ұзындығы 412 нм жағдайда оптикалық тығыздық мәнін өлшеу керек. Формальдегиді тұнған үлгінің оптикалық тығыздығы E_A ретінде тіркеледі. Формальдегиді тұнбаған үлгінің оптикалық тығыздығы - E_p.

$$R_R = \frac{(E_A - E_p) \cdot 100}{E_{zu}}, \qquad (3)$$

мұнда E_A - формальдегиді тұнған үлгінің оптикалық тығыздығы;

E_p - формальдегиді тұнбаған үлгінің оптикалық тығыздығы;

E_{zu} - калибрлеу қисығына сәйкес қосылған формальдегидтің сандық болуы үшін болжанатын оптикалық тығыздық;

R_R - 0,1 % дейін дөңгелектелген пайызда қайтару жылдамдығы.

Егер қайтару жылдамдығы (R_R) 80 %-дан 120 %-ға дейінгі мәнге ие болмаса, онда сынауды қайтару керек.

7 Нәтижелерді беру

Формальдегид болуын анықтау нәтижелері бұлғарының сыналған үлгісінің нақты салмағына байланыстырумен ± 0,1 мг/кг дейінгі дәлдікпен көрсету керек.

Егер анықтау нәтижелері құрғақ зат негізінде тіркелген болса, оларды 100/(100 - w) көбейту керек, мұнда w - ИСО 4684 сәйкес пайызда (%) ылғал болуы. Егер нәтижелер құрғақ зат негізінде берілген болса, міндетті түрде сынау хаттамасында көрсету керек.

8 Сынау хаттамасы

Сынау хаттамасы мынадай мәліметтерді қамтуы керек:

а) осы стандартқа сілтеме;

б) бұлғарының сынау үлгісінің және үлгіні іріктеудің пайдаланылған әдісінің тегі, түрі мен арналуы;

в) анықтаудың қолданылатын әдісі;

г) формальдегид болуын анықтау нәтижесі;

д) анықтау әдісінен кез келген ауытқулар, әсіресе қандай да бір қосымша іс-әрекеттер қолдану;

е) сынақ өткізу мерзімдері;

ж) егер олар құрғақ зат негізінде жүргізілген болса, формальдегидті анықтау нәтижелері.

А қосымшасы
(ақпараттық)

Дәлдік: колориметрлік әдіс растығы

А.1-кестесінің деректері формальдегид болуы белгісіз үлгілерді салыстырып сынау кезінде 15 зертхана алды.

А.1-кестесі – Колориметрлік әдіс дәлдігі туралы деректер

Былғары үлгісі	**Формальдегид болуының орташа мәні, мг/кг**	**Қайталанғыштық, r, мг/кг**	**Көрсету R, мг/кг**	**Қайтару жылдамдығы, %**
A	9,49	1,74	3,86	96
B	19,14	2,23	7,10	94
C	30,41	2,94	8,52	98

ӘОЖ 675.6.62:006.354 **МСЖ 59.140.30** **ЭҚ ТӨЖ 15.1**

Түйінді сөздер: бос және гидролизденген формальдегидтер, сынақтарға арналған үлгілер, оптикалық тығыздық, калибрлеу қисығы

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Кожа

ХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА
Часть 2
Метод с использованием колориметрического анализа

СТ РК ИСО 17226-2-2009

ISO 17226.2: 2008 Leather. Chemical determination of formaldehyde content – Part 2: Method using colorimetric analysis (IDT)

Издание официальное

Комитет по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан (Госстандарт)

Астана

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН Республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» Комитета по техническому регулированию и метрологии и Техническим комитетом по стандартизации ТК 73 «Продукция легкой промышленности»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 25 ноября 2009 года №582-од.

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 17226-2:2008 Leather. Chemical determination of formaldehyde content – Part 2: Method using colorimetric analysis (ИСО 17226-2:2008 Кожа. Химическое определение содержания формальдегида – Часть 2. Метод с использованием колориметрического анализа).

Международный стандарт разработан Комиссией по испытанию физических свойств Международного союза кожевенников-технологов и химических обществ (IUP, IULTCS) в сотрудничестве с СЕН/ТК 289 «Кожа».

Перевод с английского языка (en) выполнен РГП «Казахстанский институт стандартизации и сертификации».

Степень соответствия – идентичная (IDT).

4 В настоящем стандарте реализованы нормы Законов Республики Казахстан:

от 9 ноября 2004 года № 603-II «О техническом регулировании»,

от 5 июня 1991 года № 640-XII «О защите прав потребителей»

и Технических регламентов:

«Требования к безопасности продукции легкой промышленности», утвержденного постановлением Правительства Республики Казахстан от 8 ноября 2008 года № 1031.

«Требования к безопасности продукции и изделий, предназначенных для детей», утвержденного постановлением Правительства Республики Казахстан от 27 февраля 2008 года № 201.

5 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ **2014 год**
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ **5 лет**

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе «Нормативные документы по стандартизации Республики Казахстан», а текст изменений - в ежемесячных информационных указателях «Государственные стандарты». В случае пересмотра (отмены) или замены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Государственные стандарты»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Кожа
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА
Часть 2
Метод с использованием колориметрического анализа

Дата введения 2010-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания свободного и гидролизованного формальдегида в коже. Данный метод основывается на колориметрическом анализе.

Содержание формальдегида в коже представляет собой совокупность свободного формальдегида и формальдегида, выделенного из увлажненного образца кожи, путем гидролиза в стандартных условиях.

Данный метод не является абсолютно точным, т.к. чувствителен к наличию в коже различных компонентов, например, таких как красители, которые при 412 нм могут влиять на результат определения количества формальдегида в коже.

Два метода определения формальдегида, приведенные в настоящем стандарте и СТ РК ИСО 17226-1-2009, должны давать близкие, но не абсолютно одинаковые результаты.

В спорных случаях в качестве арбитражного следует применять метод, предусмотренный СТ РК ИСО 17226-1.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

СТ РК 1.9 Государственная система стандартизации Республики Казахстан. Порядок применения международных, региональных и национальных стандартов иностранных государств, других нормативных документов по стандартизации в Республике Казахстан.

СТ РК ИСО 17226-1-2009 Кожа. Химическое определение содержания формальдегида. Часть 1. Метод с использованием жидкостной хроматографии высокого разрешения.

ИСО 2418-2002** Кожа. Химические, физические и механические испытания и испытания на прочность. Определение местоположения образцов.

ИСО 3696-1987** Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний.

ИСО 4044-2008** Кожа. Химический анализ. Подготовка образцов для химического анализа.

ИСО 4684-2005** Кожа. Химические испытания. Определение содержания летучих веществ.

Издание официальное

* подлежит публикации

** применяется в соответствии с СТ РК 1.9-2007

ПРИМЕЧАНИЕ При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Принцип

Образец кожи обрабатывается с помощью очищающего раствора при температуре 40 °С. Образец обрабатывается ацетилацетоном, в результате чего формальдегид вступает в реакцию и дает желтую окраску раствора (3,5-диацетил-1,4-дигидролютидин). Оптическая плотность состава измеряется при длине волны 412 нм. Количество формальдегида, соответствующее значению оптической плотности для испытательного образца, определяется по калибровочной кривой, построенной в идентичных условиях.

4 Реактивы

Для проведения анализов используются реактивы общепризнанных аналитических классов, если не установлены другие. Вода должна быть 3 класса, в соответствии с ИСО 3696. Все растворы являются водными растворами.

4.1 Реактивы для исходного раствора формальдегида.

4.1.1 Раствор, с содержанием формальдегида, приблизительно 37 %.

4.1.2 Раствор йода, 0,05 моль/л, т.е. 12,68 г йода на литр.

4.1.3 Раствор гидроксида натрия, 2,0 моль/л.

4.1.4 Раствор серной кислоты, 2,0 моль/л.

4.1.5 Раствор тиосульфата натрия, 0,1 моль/л.

4.1.6 Раствор крахмала, 1 %, т.е. 1 г на 100 мл воды.

4.2 Реагенты для колориметрического метода.

4.2.1 Раствор додецилсульфоната натрия (очищающий), 0,1 %, 1 г на 1000 мл воды.

4.2.2 Раствор 1, 150 г аммониума ацетата + 3 мл ледяной уксусной кислоты+ 2 мл ацетилацетона (пентан-2,4-дион, CAS 123-54-6) на 1000 мл воды.

Готовить ежедневно и держать в темном месте (Чувствителен к свету).

4.2.3 Раствор 2, 150 г аммониума ацетата + 3 мл ледяной уксусной кислоты на 1000 мл воды.

4.2.4 Раствор димедона, 5 г на 1000 мл воды.

Следует помнить, что димедон не может быстро растворяться в чистой воде. В таких случаях димедон следует растворить в небольшом количестве этанола и затем до необходимого объема долить водой.

5 Оборудование и вспомогательные материалы

Применять обычное лабораторное оборудование и, в особенности, нижеследующее.

5.1 Мерные колбы, вместимостью 10, 50, 1000 мл.

5.2 Колбы Эрленмейера, вместимостью 25, 100, 250 мл.

5.3 Сетчатый фильтр из стекловолокна, GF 8 (или стеклянный светофильтр G 3), диаметром 70 мм -100 мм.

5.4 Водяная баня, с температурой (40 ± 0,5) °С, регулируемая с помощью термореле, оборудованная колбой-встряхивателем или мешалкой.

5.5 Термометр, с диапозоном измеряемых температур от 20 °С до 50 °С и ценой деления шкалы 0,1 °С.

5.6 Аналитические весы, с точностью взвешивания ± 0,1 мг.

5.7 Спектрометр, (длина волны, 412 нм).

5.8 Часы с диапазоном измерения не менее 60 мин и ценой деления шкалы 1 с.

6 Процедуры

6.1 Процедура определения содержания формальдегида в исходном растворе

6.1.1 Подготовка исходного раствора формальдегида

5 мл раствора формалина (4.1.1) пипеткой поместить в мерную колбу вместимостью 1000 мл (5.1), которая содержит приблизительно 100 мл воды. Затем долить колбу деминерализованной водой до метки. Данный раствор является исходным раствором формальдегида.

6.1.2 Определение

Отмерить пипеткой 10 мл исходного раствора и поместить в колбу Эрлемейера вместимостью 250 мл (5.2) и смешать с 50 мл йодного раствора (4.1.2). Добавить гидроксид натрия (4.1.3) до появления желтого цвета. Оставить в покое на (15 ± 1) мин при температуре от 18 °С до 26 °С, затем добавить 15 мл серной кислоты (4.1.4), помешивая.

После добавления 2 мл раствора крахмала (4.1.6), титровать избыток йода с тиосульфатом натрия (4.1.5) до тех пор, пока не изменится цвет. Произвести три отдельных определения. Титровать, по крайней мере, два контрольных раствора таким же способом.

Результат подсчитать по формуле:

$$\rho_{FA} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c_1 \cdot M_{FA}}{2}, \qquad (1)$$

где

ρ_{FA} - концентрация исходного раствора формальдегида, в миллиграммах на 10 мл (мг/10 мл);

V_0 -титр раствора тиосульфата для контрольного раствора, в миллилитрах (мл);

V_1 - титр раствора тиосульфата для раствора-образца, в миллилитрах (мл);

M_{FA} - относительная молекулярная масса формальдегида, 30,02 г/моль;

c_1 - концентрация раствора тиосульфата, в молях на литрах (моль/л).

6.2 Процедура определения содержания формальдегида в коже колориметрическим способом

6.2.1 Отбор образцов и подготовка образцов

Если возможно, то образцы должны быть отобраны в соответствии с ИСО 2418. Если отбор образца не соответствует ИСО 2418 (например, кожа из готовой продукции, такой как обувь, одежда), предоставить особенности процедуры отбора образца с протоколом испытания. Размельчить кожу в соответствии с ИСО 4044.

Если результат представлен на основе сухого вещества, тогда необходимо испытать дополнительный образец такой же кожи в соответствии с ИСО 4684, для того чтобы можно было вычислить содержание в нем влаги.

6.2.2 Экстрагирование

Поместить предварительно взвешенную кожу (2 ± 0,1) г в колбу Эрленмейера (5.2), вместимостью 100 мл, пипеткой добавить 50 мл очищающего раствора (4.2.1), затем закрыть ее стеклянной пробкой (см. следующий параграф). Перемешать содержимое колбы, подогреть, слегка встряхивая, ее при температуре (40 ± 0,5) ^{0}C на водяной бане (5.4) в течение 60 мин ± 2 мин. Быстро отфильтровать содержимое теплого раствора с помощью вакуума через стекловолоконный фильтр (5.3) в колбу. Охладить фильтрат в закрытой колбе, до комнатной температуры (18 ^{0}C-26 ^{0}C), не изменяя соотношение кожи и раствора. Экстрагирование и анализ должны выполняться в течение рабочего дня.

6.2.3 Реакция с ацетилацетоном

6.2.3.1 5 мл фильтрата, полученного в 6.2.2, пипеткой поместить в колбу Эрленмейера (5.2) вместимостью 25 мл и добавить 5 мл раствора 1 (4.2.2). Закрыть колбу Эрленмейера стеклянной крышкой. Перемешивать раствор в течение (30 ± 1) мин при температуре (40 ± 1) °C. После охлаждения (в темном месте), измерить оптическую плотность спектрометром при длине волны 412 нм в контрольном растворе, полученным из смеси 5 мл очищающего раствора (4.2.1) и 5 мл раствора 1 (4.2.2). Зарегистрировать оптическую плотность, полученную как E_p.

Для целей определения оптической плотности, 5 мл фильтрата (6.2.2), полученного из первоначального цвета фильтрата, полученного в 6.2.2, пипеткой поместить в колбу Эрленмейера (5.2), вместимостью 25 мл и добавить 5 мл раствора (4.2.3). Соответственно, такой же метод применяется как с образцом. Зарегистрировать оптическую плотность, полученную как E_p.

6.2.3.2 Для кожи с высоким содержанием формальдегида (>75 мг/кг) отбирать небольшую пробу, объемом менее 5 мл, а затем долить ее водой до 5 мл.

ПРИМЕР Состав формальдегида приблизительно составляет 500 мг/кг.

Процедура: 0,5 мл фильтрата (6.2.2) поместить пипеткой в колбу Эрленмейера, вместимостью 25 мл (5.2), добавить 4,5 мл воды. Затем провести процедуру, описанную в 6.2.3.1.

6.2.4 Требования к пригодности проверочных реагентов для определения оптической плотности формальдегида

Измерить оптическую плотность 5 мл очищающего раствора (4.2.1) и 5 мл раствора 1 (4.2.2) относительно 5 мл очищающего средства (4.2.1) и 5 мл воды. Оптическая плотность проверочных реагентов, измеренная в 20 мм секции при длине волны 412 нм, не должна различаться более чем на ± 0,025 нм.

6.2.5 Испытания других составов, которые вызывают окрашивание с ацетилом

Смешать 5 мл фильтрата, полученного в 6.2.2, с 1 мл раствора димедона (4.2.4) и подогреть его при температуре (40 ± 1) °C в течение (30 ± 1) мин. Оставить охлаждаться при комнатной температуре (18 - 26) ^{0}C, провести измерения оптической плотности, сделанные спектрометром при длина волны 412 нм в сравнении с таким же раствором, который вместо раствора 1 (4.2.2) содержит 5 мл раствора 2 (4.2.3). Данная оптическая плотность, измеренная в 20 мм секции, должна быть на 0,05 нм меньше, чем значение формальдегида, обнаруженного в измеренном образце кожи.

В случае, когда оптическая плотность больше значения полученного формальдегида, необходимо выполнить процедуру в соответствии с СТ РК ИСО 17226-1. Если это невозможно на 0,05 нм, запись должна быть сделана в протоколе испытаний для соответствующего воздействия, чтобы можно было легко идентифицировать составы,

использованные в анализах, которые могут быть причиной положительной реакции на формальдегид.

6.2.6 Калибровка

3 мл исходного раствора, полученного по 6.7.1, с известным количеством содержания формальдегида пипеткой внести в мерную колбу (5.1), вместимостью 1000 мл, которая предварительно заполняется 100 мл воды. Смешать, долить колбу водой до метки и тщательно перемешать. Данный раствор, приблизительно равный 6 мг/мл, является стандартным раствором для калибровки.

Из данного раствора пипеткой взять 3, 5, 10, 15, 20 и 25 мл раствора и поместить в разные колбы вместимостью 50 мл (5.1) и наполнить водой. Данные растворы должны иметь концентрацию формальдегида в пределах от 0,4 до 3,0 мкг/мл. (Данные значения соответствуют концентрации формальдегида в коже в пределах от 9 до 75 мг/кг в заданных условиях). При высоких концентрациях для испытаний следует использовать меньшую пробу фильтрата.

Из полученных шести растворов взять 5 мл раствора и пипеткой внести в колбу Эрленмейера (5.2), вместимостью 25 мл, смешать с 5 мл Раствора 1 (4.2.2). Смесь подогреть при температуре (40 ± 1) °С и взболтать в течение (30 ± 1) мин.

До начала измерения установить нулевую отметку спектрометра (5.7) с контрольным образцом [5 мл Раствора 1 (4.2.2) и 5 мл воды], который обрабатывался в таких же условиях, как калибровочные растворы.

Начертить калибровочную кривую и отметить на ней концентрации в микрограммах на миллилитр (мкг/мл) измеренной оптической плотности, х-ось: концентрация в микрограммах на миллилитр (мкг/мл), у-ось: оптическая плотность.

6.2.7 Расчет содержания формальдегида в образце кожи

Содержание формальдегида в образце кожи определяют по формуле:

$$w_p = \frac{(E_p + E_e) \cdot V_o \cdot V_f}{F \cdot m \cdot V_a}, \qquad (2)$$

где w_p - концентрация формальдегида в образце в миллиграммах на килограмм (мг/кг), округленная до 0,1 мг/кг;

E_p - оптическая плотность фильтрата после реакции с ацетилацетоном;

E_e - оптическая плотность фильтрата (первоначальный цвет);

V_o - объем пробы в миллилитрах (мл) (нормальные условия: 50 мл);

V_a - аликвот, взятый из фильтрата в миллилитрах (мл) (нормальные условия: 5 мл);

V_f - объем раствора, полученный по 6.2.3 после реакции, в миллилитрах (мл) (нормальные условия: 10 мл);

F - градиент калибровочной кривой (y/x), в миллилитрах на микрограмм (мл/мг);

m - масса кожи, в граммах (г).

6.2.8 Сброс и скорость возврата

2,5 мл фильтрата, полученного в 6.2.2, пипеткой поместить в две мерные колбы, вместимостью 10 мл (5.1). В одну мерную колбу добавить точно определенный объем стандартного раствора формальдегида для калибровки (6.2.6), дать приблизительно такую же концентрацию, которая была вычислена в образце (смотреть образец ниже). Наполнить обе мерные колбы водой до метки.

Если содержания формальдегида в коже менее 20 мг/кг, взять 5 мл пробы вместо 2,5 мл.

ПРИМЕР Если в образце кожи содержание формальдегида составляет 30 мг/кг, то используйте 0,5 мл стандартного раствора формальдегида (7.2.6).

Содержимое мерных колб переместить в отдельные колбы Эрленмейера, вместимостью 25 мл (5.2). Добавить 5 мл Раствора 1 (4.2.2) и перемешивать в течение (30 ± 1) мин при температуре (40 ± 1) °С.

После охлаждения (защищать от света), измерить значение оптической плотности при длине волны 412 нм в сравнении с раствором, приготовленным из 5 мл очищающего средства (4.2.1) и 5 мл Раствора 2 (4.2.3). Оптическая плотность образца с осажденным формальдегидом регистрируется как E_A. Оптическая плотность образца с неосажденным формальдегидом - как E_p.

$$R_R = \frac{(E_A - E_p)\cdot 100}{E_{zu}}, \qquad (3)$$

где E_A - оптическая плотность образца с осажденным формальдегидом;

E_p - оптическая плотность образца с неосажденным формальдегидом;

E_{zu} - предполагаемая оптическая плотность для количественного содержания формальдегида, который добавлен согласно калибровочной кривой;

R_R - скорость возврата в процентах, округленная до 0,1 %.

Если скорость возврата (R_R) не будет иметь значение в пределах от 80 % до 120 %, то испытание необходимо повторить.

7 Представление результатов

Результаты определения содержания формальдегида выразить с точностью ± 0,1 мг/кг, с привязкой к конкретной массе испытанного образца кожи.

Если результаты определения зарегистрированы на основе сухого вещества, умножить их на 100/(100 - *w*), где *w* - содержание влаги в процентах (%) в соответствии с ИСО 4684. Если результаты представлены на базе сухого вещества, обязательно укажите в протоколе испытаний.

8 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен включать следующие сведения:

а) ссылку на настоящий стандарт;

б) тип, происхождение и назначение испытательного образца кожи и использованного метода отбора образца;

в) применяемый метод определения;

г) результаты определения содержания формальдегида;

д) любые отклонения от метода определения, особенно применение каких-либо дополнительных действий;

е) сроки проведения испытаний;

ж) результаты определения формальдегида, если они проводились на основе сухого вещества.

Приложение А
(информационное)

Точность: достоверность колориметрического метода

Данные Таблицы А.1 получены 15 лабораториями при сравнительных испытаниях образцов кожи с неизвестным содержанием формальдегида

Таблица А.1 – Данные о достоверности колориметрического метода

Образец кожи	Среднее значение содержания формальдегида, мг/кг	Повторяемость, r, мг/кг	Воспроизводимость R, мг/кг	Скорость возврата, %
A	9,49	1,74	3,86	96
B	19,14	2,23	7,10	94
C	30,41	2,94	8,52	98

УДК 675.6.62:006.354 **МКС 59.140.30** **КПВЭД 15.1**

Ключевые слова: свободный и гидролизованный формальдегид, образцы для испытаний, оптическая плотность, калибровочная кривая

Басуға _____ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1/16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы ____ дана. Тапсырыс ____

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы Орынбор көшесі, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 240074

gost.e-ecolog.ru