**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ**

# БЫЛҒАРЫ
# ФОРМАЛЬДЕГИДТІ АНЫҚТАУДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІ
## 1-бөлім
## Жоғары рұқсат етуі бар сұйықтық хроматографияны пайдалану әдісі

# КОЖА
# ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА
## Часть 1
## Метод с использованием жидкостной хроматографии высокого разрешения

**ҚР СТ ИСО 17226-1-2009**

ISO 17226.1: 2008 Leather. Chemical determination of formaldehyde content. Part 1. Method using high performance liquid chromatography ( 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**

# ФОРМАЛЬДЕГИДТІ АНЫҚТАУДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІ
## 1-бөлім
## Жоғары рұқсат етуі бар сұйықтық хроматографияны пайдалану әдісі

**ҚР СТ ИСО 17226-1-2009**

ISO 17226.1: 2008 Leather. Chemical determination of formaldehyde content. Part 1. Method using high performance liquid chromatography ( 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 53 стандарттау бойынша техникалық комитеті **ДАЙЫНДАП ЕНГІЗДІ**

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

**3** Осы стандарт ИСО 17226.1:2008 Leather. Chemical determination of formaldehyde content. Part 1. Method using high performance liquid chromatography (ИСО 17226.1:2008 Былғары. Формальдегидті анықтаудың химиялық әдістері. 1-бөлім. Жоғары рұқсат етуі бар сұйықтық хроматографияны пайдалану әдісі) стандартымен бірдей.

Халықаралық стандартты СЕН/ТК 289 «Былғары» ынтымақтастықта Халықаралық терішілер-технологтар және химиялық қоғамдар одағының (IUP, IULTCS) Физикалық қасиеттерді сынау бойынша комиссия әзірлеген.

Ағылшын тілінен аударылма (en).

Сәйкестік деңгейі – бірдей (IDT).

**4** Осы стандартта Қазақстан Республикасының:

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

«Тұтынушылардың құқығын қорғау туралы» 1991 жылғы 5 маусымдағы № 640-XII 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 енгізілген өзгерістер туралы ақпарат «Қазақстан Республикасының стандарттау бойынша нормативтік құжаттары» көрсеткішінде, ал өзгерістер мәтіні ай сайын жарық көретін «Мемлекеттік стандарттар» ақпараттық көрсеткішінде жарияланады. Осы Стандарт қайта қаралған (ауыстырылған) немесе жойылған жағдайда, тиісті хабарлама ай сайын жарық көретін «Мемлекеттік стандарттар» ақпараттық көрсеткішінде жарияланады.*

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

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

БЫЛҒАРЫ

# ФОРМАЛЬДЕГИДТІ АНЫҚТАУДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІ
## 1-бөлім
## Жоғары рұқсат етуі бар сұйықтық хроматографияны пайдалану әдісі

Енгізілген күні 2010-01-01

## 1 Қолданылу саласы

Осы стандарт былғарыдағы бос және гидролизделген формальдегидтің санын айқындау әдісін белгілейді. Әдіс жоғары рұқсат етудің сұйықтық хроматографиясына (HPLC) негізделген. Ол таңдамалы және былғарының боялған фрагменттеріне сезімтал емес.

Былғарыда формальдегидтің болуы стандартты жағдайларда гидролиз жолымен былғарының ылғалды үлгісінен бөлінген формальдегидті және бос формальдегидті білдіреді.

## 2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартты қолдану үшін мынадай сілтеме нормативтік құжаттар қажет. Күні қойылған сілтемелер үшін сілтемелік нормативтік құжаттардың көрсетілген басылымы ғана, ал күні қойылмаған сілтемелер үшін сілтемелік құжаттың соңғы басылымы (оның барлық өзгерістерін қоса алғанда) қолданылады.

ҚР СТ 1.9 Қазақстан Республикасының мемлекеттік стандарттау жүйесі. Қазақстан Республикасында шет мемлекеттердің халықаралық, өңірлік және ұлттық стандарттарын, стандарттау бойынша басқа да нормативтік құжаттарды қолдану тәртібі.

ҚР СТ ИСО 17226-2-2009 Былғары. Формальдегидтің мөлшерін химиялық анықтау. 2-бөлім. Колориметрлік талдау пайдаланылатын әдіс.

ИСО 2418-2002* Былғары. Химиялық, физикалық және механикалық сынақтар және беріктігін сынау. Үлгілердің орналасуын анықтау.

ИСО 2419-2006* Былғары. Физикалық және механикалық сынақтар. Үлгілерді дайындау және кондиционирлеу.

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

ИСО 4044:2008* Былғары. Химиялық талдау. Химиялық талдау үшін үлгілерді дайындау.

ИСО 4684:2005* Былғары. Химиялық талдау. Ұшпа заттардың мөлшерін анықтау.

ЕСКЕРТПЕ Осы стандартты пайдаланған кезде сілтеме стандарттар мен жіктеуіштердің қолданыстағы жылдағы жай-күйі бойынша жыл сайын басылып шығатын «Стандарттау бойынша нормативтік құжаттар» ақпараттық сілтемесі бойынша және ағымдағы жылы жарияланған сәйкес ай сайын басылып шығатын ақпараттық сілтемелер бойынша тексерген дұрыс. Егер сілтеме құжат ауыстырылса, (өзгертілсе), онда осы стандартты пайдаланған кезде ауыстырылған (өзгертілген) стандартты басшылыққа алу керек. Егер сілтеме құжат ауыстырылмай жойылса, онда оған сілтеме берілген ереже осы сілтемені қозғамайтын бөлікте қолданылады.

**Ресми басылым**

* ҚР СТ 1.9 сәйкес қолданылады

** Жариялауға жатады

## 3 Принцип

Әдіс таңдау үшін ерікті. Формальдегид сұйықтық хроматографияның көмегімен басқа альдегидтер мен кетондардан туынды сияқты бөлінеді және саналады. Табылған формальдегид бос формальдегидті шығару кезінде гидролиз жолымен бөлінген формальдегид пен бос формальдегидті құрайды.

Үлгі 40 °С температурасында тазартқыш ерітіндімен өңделеді (4.2.1) және 2,4-динитрофенилгидразинмен (4.2.2) араластырылады, соның салдарынан альдегидтер мен кетондар ерітіндідегі формальдегид элементтерімен реакцияға түседі. Олар сынамадан бөлінеді және 360 нм оптикалық тығыздық кезінде HPLC әдісінің көмегімен айқындалады.

## 4 Реактивтер

Егер басқалар белгіленбесе, реактивтер тек қана жалпы белгілі аналитикалық кластар үшін пайдаланылады. Су ИСО 3696 сәйкес 3-класты болуға тиіс. Барлық ерітінділер су ерітіндісі болып табылады.

4.1 Формальдегидтің бастапқы ерітіндісіне арналған реактивтер

4.1.1 Ішінде шамамен 37 % формальдегиді бар ерітінді.

4.1.2 Йод ерітіндісі, 0,05 моль/л, яғни, 1 литрге 12,68 г йод.

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

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

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

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

4.2 Жоғары рұқсат етуі бар сұйықтық хроматографияны пайдалану әдісіне арналған реактивтер.

4.2.1 Натрий додецилсульфонаты ерітіндісі (тазартқыш), 01 %, 1000 мл суға 1 г.

4.2.2 100 мл шоғырланған *орто*-фосфорлы қышқылға (85 % жалпы салмағы) ерітілген 0,3 г DNPH (2,4-динитрофенилгидразин) тұратын динитрофенилгидразин ерітіндісі (DNPH). (жалпы салмақтың 25 % кристалсызданған DNPH, судағы ацетонитрил).

4.2.3 Ацетонитрил.

## 5 Жабдық

Кәдімгі зертханалық жабдықты, оның ішінде мынаны пайдалану қажет:

5.1 Сыйымдылығы 10, 500, 1000 мл өлшеуіш құты.

5.2 Сыйымдылығы 100, 250 мл Эрленмейер құтысы.

5.3 Диаметрі 70 мм -100 мм шыны-талшықтан жасалған торлы сүзгі GF 8 (немесе шыны жарық сүзгі G 3).

5.4 Сілкігіш құтымен немесе араластырғышпен жабдықталған термореленің көмегімен реттелетін (40 ± 0,5) °С температуралы су моншасы.

5.5 20°С бастап 50°С дейінгі өлшенетін температура ауқымы және шкаланың 0,1°С бөлуі бар термометр.

5.6 УФ-жабдықталған HPLC жүйесі, 360 нм.

5.7 Мембраналық сүзгі, полиамид, 0,45 мкм.

5.8 Өлшеу дәлдігі 0,1 мг аналитикалық таразы.

5.9 5,0 мл-мен өлшемделген, көлемі 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 10,0, 50,0 мл, тамшуырлар.

ЕСКЕРТПЕ Сондай дәлдікті тамшуырдың автоматты жүйесін қол тамшуырымен бірдей қолдануға болады.

5.10 60 мин-тан кем емес ауқымы бар және шкаласының 1 с бөлуі бар сағат.

5.11 Формальдегидті анықтау ± 0,2 мг дәлдікпен жүргізіледі.

## 6 Процедуралар

### 6.1 Бастапқы ерітіндіде формальдегидті анықтау процедурасы

6.1.1 Формальдегидтің бастапқы ерітіндісін дайындау

Формальдегидтің 5 мл ерітіндісін (4.1.1) ішінде шамамен 100 мл суы бар сыйымдылығы 1000 мл өлшеуіш құтыға тамшуырмен өлшеп салу, одан кейін белгіге дейін минералсызданған су құю қажет. Бұл ерітінді формальдегидтің бастапқы ерітіндісі болып табылады.

6.1.2 Анықтау

Осы ерітіндіні сыйымдылығы 250 мл (5.2) Эрленмейер құтысына өлшеп құю және йодтың 50 мл ерітіндісін (4.1.2) араластыру керек. Ерітінді сары түске енгенше дейін натрий гидроксидін (4.1.3) қосу қажет. (15 ± 1) мин ішінде және 18 °С -26 °С температурада реакцияның басталуын күту және одан соң тұрақты араластырып отырып күкірт қышқылының 15 мл ерітіндісін қосу қажет (4.1.4).

2 мл крахмал ерітіндісін қосқаннан кейін (4.1.6) түсі өзгергенше, артық йодты натрий тиосульфатымен титрлеу қажет (4.1.5). Бөлек үш анықтау жүргізу қажет. Дәл осындай тәсілмен кемінде екі ерітіндіні титрлеу керек.

Формальдегидтің бастапқы ерітіндісінің шоғырлануы мына формула бойынша айқындалады:

$$P_{FA} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot C_1 \cdot M_{FA}}{2}, \qquad (1)$$

мұндағы $P_{FA}$ - 10 мл-ге миллиграммен берілген формальдегидтің бастапқы ерітіндісінің шоғырлануы (мг/10 мл);

$V_0$ - миллилитрмен берілген мөлдірлетілген ерітіндіге арналған натрий тиосульфаты ерітіндісінің титрі (мл);

$V_1$ - миллилитрмен берілген бастапқы натрий тиосульфаты ерітіндісінің титрі (мл);

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

$C_1$ - 1 литрге мольмен берілген натрий тиосульфаты ерітіндісінің шоғырлануы (моль/л).

### 6.2 HPLC әдісімен былғарыдағы формальдегидті анықтау процедурасы

6.2.1 Үлгілерді іріктеу және сынаманы дайындау

Мүмкіндігінше, үлгі ИСО 2418 сәйкес келуге тиіс. Егер үлгінің ИСО 2418 сәйкестігіне мүмкіндік болмаса (мәселен, аяқ киім, киім сияқты дайын өнімге арналған былғары), үлгілерді іріктеу процедурасының ерекшелігін сынақ хаттамасымен бірге беру қажет. Былғарыны ИСО 4044 сәйкес ұнтақтау керек.

Егер нәтиже құрғақ затты сынау негізінде берілсе, онда оның ылғалдылығын анықтау мүмкін болатындай, ИСО 4684 сәйкес сондай былғарыдан жасалған келесі үлгіні сынау қажет.

6.2.2 Формальдегидті бөлу

(2 ± 0,1) г былғарыны өлшеу және оны сәйкес ыдысқа орналастыру қажет. 50 мл тазартқыш ерітіндіні (4.1.2) сыйымдылығы 100 мл Эрленмейер құтысына (5.2) тамшуырмен өлшеп салу және 40 °С дейін қыздыру қажет. Алдын ала өлшенген былғарыны құтыға салып, одан кейін оны шыны тығынмен (6.2.3 тармақты қара) жабу

керек. Сулы моншада (5.3) (40 ± 0,5)°С температурада (60 ± 2) минут бойы жайлап сілкіп құтының ішіндегісін араластыру қажет. Ішіндегі жылы ерітіндіні дереу вакуумның көмегімен шыны-талшықты жарықсүзгі (5.3) арқылы құтыға сүзу қажет. (18 °С -26 °С) бөлме температурасында жабық құтыда сүзіндіні салқындату қажет.

Былғары/ерітінді пропорциясын ауыстыруға болмайды. Формальдегидті бөлу және талдау бір жұмыс күні ішінде алынуға тиіс.

6.2.3 DNPH-мен реакция (динитрофенилгидразин ерітіндісі)

4,0 мл ацетонитрилді (4.2.3), 5,0 мл сүзілген сынаманы және динитрофенилгидразиннің 0,5 мл ерітіндісін (4.2.2) сыйымдылығы 10 мл (5.1) өлшеуіш құтыға тамшуырмен өлшеп құю қажет. Өлшеуіш құтыны белгіге дейін минералсызданған сумен толтыру және құрауыштарды араластыру үшін бір рет сілку қажет. 60 минуттан кем емес, алайда 180 минуттан аспайтын уақытқа тыныш қалдыру қажет. Мембраналық сүзгі арқылы (5.7) сүзгеннен кейін үлгіні HPLC (жоғары рұқсат етуі бар сұйықтық хроматография) әдісін пайдаланып зерттеу қажет. Егер шоғырлану талдау кезінде пайдаланылатын мәндер ауқымы шегінен асып кетсе, кіші көлемді сынаманы пайдалану қажет.

6.2.4 HPLC шарттары (ұсыныстар)

Бұл шарттар тек ұсыныс болып табылады. Пайдаланылатын әдіс жұтудың белгіленген нормасын (6.2.7) пайдаланып расталуға, ал алынған нәтижелер А.1 кестеде берілген шекте болуға тиіс.

| | |
|---|---|
| Шығын | 1 мл/мин |
| Жылжымалы фаза | ацетонитрил/ су, 60:40 |
| Бөлу мұнарасы | алдыңғы мұнарасы бар фазаға қарсы С18 мұнарасы (1 см, RP18) |
| Толқынның ұзындығын УФ табу | 360 нм |
| Пайдаланылатын көлем | 20 мкг |

ЕСКЕРТПЕ Мэрк 100, СН 18,2 (12 % С күшті жабыны бар) сатып алу үшін қолжетімді қолайлы бөлу мұнарасы ретінде қолдануға болады.[1)]

6.2.5 HPLC (жоғары рұқсат етуі бар сұйықтық хроматография) калибрлеу

6.1.1 сәйкес алынған, формальдегид мөлшерінің белгілі саны бар формальдегидтің 0,5 мл бастапқы ерітіндісін тамшуырмен алдын ала 100 мл сумен толтырылған сыйымдылығы 500 мл өлшеуіш құтыға (5.1) өлшеп құю қажет. Барлығын араластырып, белгіге дейін сумен толтыру және қайта араластыру қажет. Бұл ерітінді калибрлеу мақсаттары үшін стандартты ерітінді болып табылады, яғни стандартты ерітіндінің құрамында шамамен 2 мг/мл формальдегид бар.

Сыйымдылығы 10 мл (5.1) өлшеуіш алты құтының әрқайсысына 4 мл ацетонитрил (4.2.3) қосу, одан кейін 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 және 5,0 мл тәртіпте стандартты ерітіндіні қосу қажет. Формальдегид ерітіндісін қосқаннан кейін (4.1.1) дереу әрбір құтыны араластырып, динитрофенилгидразинің 0,5 мл (4.2.2) қосу қажет. Құтыны белгіге дейін минералсызданған сумен толтырып араластыру керек. Кемінде 60 минут, алайда 180 минуттан аспайтын уақыт өткен соң, мембраналық сүзгі (5.7) арқылы сүзгеннен кейін HPLC пайдаланып үлгіні зерттеу қажет. Калибрлеу қисығын сызу және 10 мл-ға микрограммен берілген формальдегидтің ең үлкен шоғырлану аймағын белгілеу қажет.

[1)] Мэрк 100, СН 18,2 (12 % С күшті жабыны бар) мұнара сауда қатынасында қолжетімді, қолайды өнім үлгісі болып табылады. Бұл ақпарат осы құжатты пайдаланушылардың қолайлылығы үшін берілген және осы өнімді ИСО растауды қажет етпейді.

6.2.6 Былғары үлгісінде формальдегид мөлшерін есептеу

Үлгідегі формальдегидтің шоғырлануы мына формула бойынша айқындалады:

$$W_F = \frac{p_S \cdot F}{m}, \qquad (2)$$

мұндағы $W_F$ - үлгідегі 0,01 мг/кг-ға дейін дөңгелектелген килограммға миллиграммен берілген (мг/кг) формальдегидтің шоғырлануы;

$p_S$ - 10 мл-ға микрограммен берілген (мкг/10 мл) калибрлеу қисығынан алынған формальдегидтің шоғырлануы;

$F$- миллилитрмен берілген араластыру коэффициенті (мл);

$m$ - былғары үлгісінің граммен берілген салмағы (г).

6.2.7 Жұту нормасын айқындау

Сыйымдылығы 10 мл (5.1) өлшеуіш құтыға 4 мл ацетонитрилді алдын ала құю және 6.2.2 сипатталған әдіспен алынған 2,5 мл сүзіндіні қосу қажет. Одан кейін бастапқы үлгіде болғанға тең шоғырлануды алу үшін формальдегидтің стандартты калибрлеу ерітіндісінің (6.2.5) дәл айқындалған көлемін қосу қажет.

Одан соң 6.2.3 сипатталған процедура бойынша осы ерітіндіні тазарту және 6.2.3 сипатталған процедура бойынша $p_{S2}$ айқындау қажет. Тапсырманы орындау және оның мәнін сынақ хаттамасына жазу қажет.

Жұту нормасын мына формула бойынша айқындау қажет:

$$R_R = \frac{(p_{S2} - 0{,}5p_S) \cdot 100}{p_{FA1}}, \qquad (3)$$

мұндағы $p_{S2}$ - 10 мл-ға микрограммен берілген калибрлеу қисығынан алынған формальдегид шоғырлануы (мкг/10 мл);

$p_S$ - 10 мл-ға микрограммен берілген тазартылмаған үлгідегі формальдегид шоғырлануы (мкг/10 мл);

$p_{FA1}$ - 10 мл-ға микрограммен берілген тазартылған үлгідегі формальдегид шоғырлануы (мкг/10 мл);

$R_R$ - 0,1 %-ға дейін дөңгелектелген пайызбен берілген жұту нормасы.

## 7 Нәтижелерді ұсыну

Егер анықтау нәтижелері құрғақ зат негізінде тіркелсе, оларды ылғал $w$ мөлшері ИСО 4684 сәйкес пайызбен (%) берілген 100/(100 - $w$) көбейту қажет. Егер нәтижелер құрғақ зат негізінде берілсе, оны сынақ хаттамасында міндетті түрде көрсету қажет.

## 9 Сынақ хаттамасы

Сынақ хаттамасы мынаны:

а) осы стандартқа сілтемені;

б) былғарының сынақ үлгісінің типін, шығу тегін және арналуын және үлгілерді іріктеудің қолданылатын әдісін;

в) анықтаудың қолданылатын әдісін;

г) формальдегид мөлшерін анықтау нәтижелерін;

д) анықтау әдісінен кез келген ауытқуды, әсіресе қандай да бір қосымша әрекетті қолдануды;

е) сынақ жүргізілген күнді;

ж) егер құрғақ зат негізінде жүргізілсе, формальдегидті анықтау нәтижелерін қамтуға тиіс.

**А қосымшасы**
(ақпараттық)

## Дәлдік: жоғары рұқсат етуі бар сұйықтық хроматографияны пайдалану әдісінің анықтығы (HPLC)

А.1 кестесінің деректері формальдегидтің белгісіз мөлшері бар былғары үлгісін салыстырмалы сынау кезінде 10 зертханадан алынған.

**А 1 кесте - Жоғары рұқсат етуі бар сұйықтық хроматографияны пайдалану әдісінің сенімді деректері (HPLC)**

| **Былғары үлгісі** | **Формальдегид мөлшерінің орташа мәні,** мг/кг | **Қайталанушылық** *r* мг/кг | **Қайта жаңғыртушылық** *R* мг/кг | **Жұту нормасы** |
|---|---|---|---|---|
| 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 |

**ӘОЖ 675.6.62:006.354** **МСЖ 59.140.30** **ЭҚТӨЖ 15.1**

**Түйінді сөздер**: бос және гидролизделген формальдегидтер, сынауға арналған үлгі

*Ескертулер үшін*

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

# КОЖА

# ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА
## Часть 1
## Метод с использованием жидкостной хроматографии высокого разрешения

**СТ РК ИСО 17226-1-2009**

ISO 17226.1: 2008 Leather. Chemical determination of formaldehyde content. Part 1. Method using high performance liquid chromatography ( 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 ИСО 17226.1:2008 Leather. Chemical determination of formaldehyde content. Part 1. Method using high performance liquid chromatography (ИСО 17226.1:2008 Кожа. Химические методы определения формальдегида. Часть 1. Метод с использованием жидкостной хроматографии высокого разрешения).

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).

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 1
## Метод с использованием жидкостной хроматографии высокого разрешения

**Дата введения 2010-01-01**

### 1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения количества свободного и гидролизованного формальдегида в коже. Метод основан на жидкостной хроматографии высокого разрешения (HPLC). Он выборочен и не чувствителен к окрашенным фрагментам кожи.

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

### 2 Нормативные ссылки

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

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

СТ РК ИСО 17226-2-2009 Кожа. Химическое определение содержания формальдегида. Часть 2. Метод с использованием колориметрического анализа.

ИСО 2418:2000* 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. Химический анализ. Определение содержания летучих веществ.

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 информационным 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 затрагивающий эту ссылку.

**Издание официальное**

* Применяются в соответствии с СТ РК 1.9

** Подлежит публикации

## 3 Принцип

Метод добровольный для выбора. Формальдегид отделяется и подсчитывается как производный от других альдегидов и кетонов с помощью жидкостной хроматографии. Обнаруженный формальдегид составляют свободный формальдегид и формальдегид, который выделен путем гидролиза во время извлечения свободного формальдегида.

Образец обрабатывается очищающим раствором (4.2.1) при температуре 40 °С и смешивается с 2,4-динитрофенилгидразином (4.2.2), вследствие чего альдегиды и кетоны вступают в реакцию с содержащимися в растворе элементами формальдегида. Они выделяются из пробы и определяются с помощью метода HPLC, при оптической плотности 360 нм.

## 4 Реактивы

Использовать реактивы только 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 в 100 мл воды.

4.2 Реактивы для метода с использованием жидкостной хроматографии высокого разрешения.

4.2.1 Раствор додецилсульфоната натрия (очищающий), 01 %, 1 г на 1000 мл воды.

4.2.2 Раствор динитрофенилгидразина (DNPH), состоящий из 0,3 г DNPH (2,4-динитрофенилгидразина), растворенного в 100 мл концентрированной *орто*-фосфорной кислоты (85 % общей массы). (DNPH, рекристаллизованный из 25 % общей массы, ацетонитрил в воде).

4.2.3 Ацетонитрил.

## 5 Оборудование

Использовать обычное лабораторное оборудование, в том числе, следующее.

5.1 Мерные колбы, вместимостью 10, 500, 1000 мл.

5.2 Колба Эрленмейера, вместимостью 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 Система HPLC с УФ-обнаружением, 360 нм.

5.7 Мембранный фильтр, полиамид, 0,45 мкм.

5.8 Аналитические весы, с точностью взвешивания 0,1 мг.

5.9 Пипетки, объемом 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 10,0, 50,0 мл, градуированные по 5,0 мл.

ПРИМЕЧАНИЕ Автоматическая система пипеток такой же точности может применяться наравне с ручными пипетками.

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

5.11 Определение формальдегида проводится с точностью ± 0,2 мг.

## 6 Процедуры

### 6.1 Процедуры определения формальдегида в исходном растворе

6.1.1 Подготовка исходного раствора формальдегида

Отмерить пипеткой 5 мл раствора формальдегида (4.1.1) в мерную колбу, вместимостью 1000 мл, которая содержит приблизительно 100 мл воды, затем долить до отметки деминерализованной водой. Данный раствор является исходным раствором формальдегида.

6.1.2 Определение

Отмерить пипеткой 10 мл данного раствора в колбу Эрленмейера, вместимостью 250 мл (5.2) и смешать с 50 мл раствора йода (4.1.2). Добавить гидроксид натрия (4.1.3) пока раствор не станет желтым. В течение (15 ± 1) мин и при температуре 18 °С -26 °С дождаться начала реакции, а затем, постоянно перемешивая, добавить 15 мл раствора серной кислоты (4.1.4).

После добавления 2 мл крахмального раствора (4.1.6), титровать излишний йод с тиосульфатом натрия (4.1.5), пока не изменится цвет. Провести три отдельных определения. Титровать, как минимум, два раствора таким же способом.

Концентрация исходного раствора формальдегида определяется по формуле:

$$P_{FA} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot C_1 \cdot M_{FA}}{2}, \qquad (1)$$

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

$V_0$ . титр раствора тиосульфата натрия для осветленного раствора, в миллилитрах (мл);

$V_1$ - титр раствора тиосульфата натрия исходного, в миллилитрах (мл);

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

$C_1$ - концентрация раствора тиосульфата натрия, в молях на 1 литр (моль/л).

### 6.2 Процедура определения формальдегида в коже методом HPLC

6.2.1 Отбор образцов и подготовка проб

По возможности, образец должен соответствовать ИСО 2418. Если соответствие образца ИСО 2418 невозможно (например, кожа из готовой продукции, такой как обувь, одежда), предоставить особенности процедуры отбора образца вместе с протоколом испытаний. Размельчить кожу согласно ИСО 4044.

Если результат представлен на основе испытания сухого вещества, тогда необходимо испытывать следующий образец из такой же кожи согласно ИСО 4684 так, чтобы возможно было определить его влажность.

6.2.2 Выделение формальдегида

Взвесить (2 ± 0,1) г кожи и поместить ее в соответствующий сосуд. Отмерить пипеткой 50 мл очищающего раствора (4.1.2) в колбу Эрленмейера, вместимостью 100 мл, (5.2) и подогреть его до 40 °С. Поместить предварительно взвешенную кожу в колбу, затем закрыть ее стеклянной пробкой (см. пункт 6.2.3). Перемешать содержимое колбы, слегка встряхивая ее при температуре (40 ± 0,5)°С на водяной бане (5.3) в течение (60 ± 2) мин. Быстро отфильтровать содержимое теплого раствора с помощью вакуума через

стекловолоконный светофильтр (5.3) в колбу. Охладить фильтрат, в закрытой колбе, до комнатной температуры (18 °С -26 °С).

Не менять пропорции кожи/раствора. Выделение формальдегида и анализ должны быть получены в течение одного рабочего дня.

6.2.3 Реакция с DNPH (раствор динитрофенилгидразина)

Отмерить пипеткой 4,0 мл ацетонитрила (4.2.3), 5,0 мл отфильтрованной пробы и 0,5 мл раствора динитрофенилгидразина (4.2.2) в мерную колбу, вместимостью 10 мл (5.1). Наполнить мерную колбу деминерализованной водой до отметки и один раз встряхнуть, чтобы перемешать компоненты. Оставить в покое, не менее чем на 60 мин, но не более чем на 180 мин. После фильтрования через мембранный фильтр (5.7), исследовать образец, используя метод HPLC (жидкостная хроматография высокого разрешения). Если концентрация выходит за пределы диапазона значений, используемых при анализе, использовать пробы меньшего объема.

6.2.4 Условия HPLC (рекомендации)

Данные условия являются только рекомендациями. Используемый метод должен быть подтвержден использованием установленной нормы поглощения (6.2.7), а полученные результаты должны быть в пределах, указанных в Таблице А.1.

| | |
|---|---|
| Расход | 1 мл/мин |
| Подвижная фаза | ацетонитрил/ вода, 60:40 |
| Разделительная колонна | С18 колонна противофазы с предколонкой (1 см, RP18) |
| УФ выявление длины волны | 360 нм |
| Используемый объем | 20 мкг |

ПРИМЕЧАНИЕ Мэрк 100, CH 18,2 (с сильным покрытием 12 % С), может применяться в качестве подходящей разделительной колонны, которая доступна для приобретения.[1)]

6.2.5 Калибровка HPLC (жидкостная хроматография высокого разрешения)

Отмерить пипеткой 0,5 мл исходного раствора формальдегида, полученного согласно 6.1.1, с известным количеством содержания формальдегида, в мерную колбу вместимостью 500 мл (5.1), предварительно наполненную 100 мл воды. Смешать вместе и наполнить водой до отметки и перемешать снова. Данный раствор является стандартным раствором для калибровочных целей, т.е. стандартный раствор содержит формальдегида приблизительно 2 мг/мл.

В каждую из шести мерных колб вместимостью 10 мл (5.1) добавить 4 мл ацетонитрила (4.2.3), затем добавить стандартный раствор в указанном порядке: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл. Сразу же после добавления раствора формальдегида (4.1.1), перемешать каждую колбу и добавить 0,5 мл раствора динитрофенилгидразина (4.2.2). Наполнить колбы до отметки деминерализованной водой и перемешать. После истечения времени, как минимум 60 мин, но не более 180 мин, исследовать образец, используя HPLC после фильтрации через мембранный фильтр (5.7). Начертить калибровочную кривую, установить область наибольшей концентрации формальдегида в микрограммах на 10 мл.

[1)] Мэрк 100, CH 18,2 (с сильным покрытием, 12 % С) колонна является примером подходящего продукта, доступного в торговом отношении. Данная информация предоставляется для удобства пользователей настоящего документа и не нуждается в подтверждении ИСО данного продукта.

6.2.6 Вычисление содержания формальдегида в образцах кожи

Концентрация формальдегида в образце определяется по формуле:

$$W_F = \frac{p_S \cdot F}{m}, \qquad (2)$$

где $W_F$ - концентрация формальдегида в образце в миллиграммах на килограмм (мг/кг) с округлением до 0,01 мг/кг;

$p_S$ - концентрация формальдегида, полученная из калибровочной кривой в микрограммах на 10 мл (мкг/10 мл);

$F$- коэффициент разбавления в миллилитрах (мл);

$m$ - масса образца кожи в граммах (г).

6.2.7 Определение нормы поглощения

Предварительно налить 4 мл ацетонитрила в мерную колбу вместимостью 10 мл (5.1) и добавить 2,5 мл фильтрата, полученного методом, описанным в 6.2.2. Затем добавить точно определенный объем стандартного калибровочного раствора формальдегида (6.2.5), чтобы получить концентрацию, почти равную той, которая была в исходном образце.

Далее очистить данный раствор, следуя процедуре, описанной в 6.2.3, и определить $p_{S2}$, следуя процедуре, описанной в 6.2.3. Выполнить задание и записать его значение в протоколе испытаний.

Норму поглощения определить по формуле:

$$R_R = \frac{(p_{S2} - 0{,}5p_S) \cdot 100}{p_{FA1}}, \qquad (3)$$

где $p_{S2}$ - концентрация формальдегида, полученная из калибровочной кривой в микрограммах на 10 мл (мкг/10 мл);

$p_S$ - концентрация формальдегида в неочищенном образце в микрограммах на 10 мл (мкг/10 мл);

$p_{FA1}$ - концентрация формальдегида в очищенном образце в микрограммах на 10 мл (мкг/10 мл);

$R_R$ - норма поглощения в процентах, округленная до 0,1 %.

## 7 Представление результатов

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.

## 9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен включать следующее:

а) ссылку на настоящий стандарт;

б) тип, происхождение и назначение испытательного образца кожи и применяемого 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) дата проведения испытания;

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

## Приложение А
(информационное)

## Точность: достоверность метода с использованием жидкостной хроматографии высокого разрешения (HPLC)

Данные Таблицы А.1 получены 10 лабораториями при сравнительных испытаниях образцов кожи с неизвестным содержанием формальдегида

**Таблица А 1 - Достоверные данные метода с использованием жидкостной хроматографии высокого разрешения (HPLC)**

| Образец кожи | Среднее значение содержания формальдегида, мг/кг | Повторяемость *r* мг/кг | Воспроизводимость *R* мг/кг | Норма поглощения % |
|---|---|---|---|---|
| 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 |

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

**Ключевые слова**: свободный и гидролизованный формальдегиды, образцы для испытаний

*Для заметок*

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