ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 17070— 2017

КОЖА

Химические испытания. Метод определения содержания пентахлорфенола и изомеров тетрахлорфенола, трихлорфенола, дихлорфенола и монохлорфенола

(ISO 17070:2015, Leather — Chemical tests — Determination of tetrachlorophenol-, trichlorophenol-, dichlorophenol-, monochlorophenol-isomers and pentachlorophenol content, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт сертификации» (АО «ВНИИС») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 412 «Продукция текстильной и легкой промышленности»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 9 августа 2017 г. № 841-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 17070:2015 «Кожа. Химические испытания. Определение содержания пентахлорфенола и изомеров тетрахлорфенола, трихлорфенола, дихлорфенола и монохлорфенола» (ISO 17070:2015 «Leather — Chemical tests — Determination of tetrachlorophenol-, trichlorophenol-, dichlorophenol-, monochlorophenol-isomers and pentachlorophenol content», IDT).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для увязки с наименованиями, принятыми в существующем комплексе национальных стандартов Российской Федерации.

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2017

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Аббревиатуры 1
4 Сущность метода 2
5 Аппаратура 2
6 Реактивы 2
7 Отбор проб и подготовка образцов 3
8 Порядок проведения испытания 3
9 Обработка результатов 4
10 Протокол испытания 4
Приложение А (справочное) Хроматографический анализ 5
Приложение В (справочное) Надежность метода 6
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным и межгосударственным стандартам 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОЖА

Химические испытания. Метод определения содержания пентахлорфенола и изомеров тетрахлорфенола, трихлорфенола, дихлорфенола и монохлорфенола

Leather. Chemical tests. Method for determination of tetrachlorophenol-, trichlorophenol-, dichlorophenol-, monochlorophenol-isomers and pentachlorophenol content

Дата введения — 2018—06—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания пентахлорфенола и изомеров тетрахлорфенола, трихлорфенола, дихлорфенола и монохлорфенола, их солей и эфиров в коже.

Примечание — С помощью данного метода можно также определять изомеры бромфенола.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты. Для недатированных ссылок применяют самые последние издания, включая любые изменения и поправки.

ISO 2418, Leather — Chemical, physical and mechanical and fastness tests — Sampling location (Кожа. Химические, физические и механические испытания и испытания на прочность. Определение местоположения образца)

ISO 3696, Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний)

ISO 4044, Leather — Chemical tests — Preparation of chemical test samples (Кожа. Химические испытания. Подготовка образцов для химических испытаний)

ISO 4684, Leather — Chemical tests — Determination of volatile matter (Кожа. Химические испытания. Определение летучего вещества)

3 Аббревиатуры

В настоящем стандарте для обозначения хлорированных фенолов используются следующие аббревиатуры:

CP — хлорированные фенолы (ХФ);

DiCP — дихлорфенол (ДиХФ);

MoCP — монохлорфенол (МоХФ);

PCP — пентахлорфенол (ПХФ);

TCG — тетрахлоргваякол (тетрахлор-*о*-метоксифенол) (ТХГ);

TeCP — тетрахлорфенол (ТеХФ);

TriCP — трихлорфенол (ТриХФ).

Издание официальное

4 Сущность метода

Сначала образец кожи подвергают перегонке водяным паром.

После экстракции в *н*-гексане ХФ ацетилируют уксусным ангидридом и анализируют хлорированные фенилацетаты методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата (ДЭЗ) или масс-селективным (МС) детектором. Количественное определение проводят с помощью внешнего стандарта и вводят поправку с помощью внутреннего стандарта.

5 Аппаратура

5.1 Газовый хроматограф (ГХ) с ДЭЗ или МС.

5.2 Аналитические весы с точностью взвешивания до 0,1 мг.

5.3 Подходящий паровой дистиллятор.

5.4 Аппарат для встряхивания, обеспечивающий не менее 200 циклов в минуту.

5.5 Мерные колбы вместимостью 50 и 500 см^3.

5.6 Колба (коническая) Эрленмейера вместимостью 100 см^3.

5.7 Делительная воронка вместимостью 250 см^3 или подходящая емкость, позволяющая отделить органическую фазу от водной и которую можно герметизировать для энергичного встряхивания.

5.8 Пипетки Пастера, градуированные пипетки, подходящие автоматические пипетки.

5.9 Сетка с бумажным фильтром марки 4, диаметром 125 мм.

6 Реактивы

Если нет иных указаний, следует использовать реактивы аналитической чистоты. Вода должна быть дистиллированной или ионизованной, класса 3 по ИСО 3696.

6.1 Смесь хлорированных фенолов

Смесь хлорированных фенолов, содержащая следующие изомеры в концентрации 100 мкг/см^3 в ацетоне.

2-хлорфенол	Номер по CAS[1]: 95–57–8
3-хлорфенол	Номер по CAS: 108–43–0
4-хлорфенол	Номер по CAS: 106–48–9
2,3-дихлорфенол	Номер по CAS: 576–24–9
2,4-дихлорфенол	Номер по CAS: 120–83–2
2,5- дихлорфенол	Номер по CAS: 583–78–8
2,6-дихлорфенол	Номер по CAS: 87–65–0
3,4-дихлорфенол	Номер по CAS: 95–77–2
3,5-дихлорфенол	Номер по CAS: 591–35–5
2,3,4-трихлорфенол	Номер по CAS: 15950–66–0
2,3,5-трихлорфенол	Номер по CAS: 933–78–8
2,3,6-трихлорфенол	Номер по CAS: 933–75–5
2,4,5-трихлорфенол	Номер по CAS: 95–95–4
2,4,6-трихлорфенол	Номер по CAS: 88–06–2
3,4,5-трихлорфенол	Номер по CAS: 609–19–8
2,3,4,5-тетрахлорфенол	Номер по CAS: 4901–51–3
2,3,4,6-тетрахлорфенол	Номер по CAS: 58–90–2
2,3,5,6-тетрахлорфенол	Номер по CAS: 935–95–5
Пентахлорфенол	Номер по CAS: 87–86–5

Примечание — Такие смеси хлорированных фенолов можно получить у поставщиков химических веществ для лабораторий.

6.2 ТХГ, концентрация 100 мкг/см^3 в ацетоне (внутренний стандарт), точка кипения от 118 °С до 119 °С.

6.3 Серная кислота, 1 моль/дм^3.

6.4 *н*-Гексан, для анализа остатка.

---

[1] CAS — Реестр химических соединений Американского химического общества.

6.5 Карбонат калия, K_2CO_3.
6.6 Уксусный ангидрид, $C_4H_6O_3$.
6.7 Безводный сульфат натрия.
6.8 Дистиллированная вода класса 3 по ИСО 3696.
6.9 Триэтиламин.
6.10 Ацетон.

7 Отбор проб и подготовка образцов

По возможности отбор проб проводят по ИСО 2418 и измельчают по ИСО 4044. Если отбор проб по ИСО 2418 невозможен (например, кожу берут из готовых изделий, подобных обуви или одежде), подробности порядка отбора проб должны быть приведены в протоколе испытаний.

8 Порядок проведения испытания

8.1 Перегонка водяным паром

Взвешивают примерно 1,0 г пробы кожи и помещают в дистиллятор (5.3). Добавляют 20 $см^3$ серной кислоты (6.3) концентрацией 1 моль/$дм^3$ и 100 $мм^3$ исходного раствора ТХГ (6.2). Подвергают содержимое дистиллятора перегонке водяным паром на подходящем паровом дистилляторе. Используют мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ (5.5), содержащую 5 г K_2CO_3 (6.5), для сбора дистиллята.

Перегоняют примерно 450 $см^3$. Доводят до объема 500 $см^3$ дистиллированной водой (6.8).

В случае бурного пенообразования следует уменьшить подвод тепла.

8.2 Экстракция «жидкость-жидкость» и ацетилирование

8.2.1 Переносят 100 $см^3$ дистиллята, полученного в 8.1, в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$ (5.7).

8.2.2 Добавляют 20 $см^3$ *н*-гексана (6.4), 0,5 $см^3$ триэтиламина (6.9) и 1,5 $см^3$ уксусного ангидрида (6.6) в раствор и встряхивают в течение 30 мин на механическом аппарате (5.4) со скоростью не менее 200 встряхиваний в минуту.

ВНИМАНИЕ! Этот этап необходимо осуществлять в хорошо вентилируемом помещении или вытяжном шкафу.

Примечание — Этап дериватизации проходит в две фазы и в значительной степени зависит от интенсивности встряхивания. Используют подходящее механическое устройство с высокой частотой встряхивания (не менее 200 циклов/мин). Не допускается встряхивать раствор вручную, поскольку это приводит к недостоверным результатам. Следует выполнить компенсацию давления, прежде чем закрепить делительную воронку (5.7) на механическом встряхивающем устройстве (5.4).

8.2.3 После разделения фаз переносят органический слой в коническую колбу (5.6) вместимостью 100 $см^3$ и встряхивают водный слой в течение следующих 30 мин, добавив еще 20 $см^3$ *н*-гексана.

8.2.4 Дегидратируют объединенные экстракты *н*-гексана добавлением безводного сульфата натрия (6.7) в колбу (5.6) и выдержкой приблизительно 10 мин.

8.2.5 Фильтруют (5.9) экстракт *н*-гексана количественно, промывая *н*-гексаном в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ (5.5).

8.2.6 Доводят до объема 50 $см^3$ *н*-гексаном.

8.2.7 Анализируют полученный раствор одним из методов газовой хроматографии (5.1).

8.3 Приготовление градуировочной смеси для ацетилированных ХФ и ТХГ

8.3.1 Дериватизация смеси ХФ и стандарта ТХГ для определения степени возврата

Для расчета возврата готовят смесь стандартов ХФ/ТХГ аналогично пробе.

Отмеряют 100 $мм^3$ раствора смеси ХФ (6.1) и 100 $мм^3$ ТХГ (6.2) в сосуде для дистилляции вместе с 20 $см^3$ серной кислоты (6.3). Данный раствор обрабатывают таким же образом, как и пробу для анализа.

Степень возврата должна быть выше 90 %.

8.3.2 Смесь ХФ (внешний стандарт)

Ацетилируют 20 $мм^3$ раствора смеси ХФ (6.1) и 20 $мм^3$ раствора ТХГ (6.2) в 30 $см^3$ раствора K_2CO_3 концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ таким же образом, как пробу по 8.2.2—8.2.7, переносят органический слой в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ (5.5) и доводят до объема *н*-гексаном.

Окончательная концентрация для ГХ составляет 0,04 мкг/$см^3$ на соединение.

Данный стандарт используют для вычислений.

Примечание — Такая окончательная концентрация внешнего стандарта подходит для определения концентраций ХФ в коже не менее 5 мг/кг. В случае более низких концентраций ХФ в коже следует пропорционально уменьшить концентрацию внешнего стандарта.

8.4 Газовая хроматография (ГХ)

Можно использовать хроматографическое оборудование различных типов. Условия хроматографического анализа приведены в приложении А и являются примерами параметров, успешно используемых для подобного анализа. В приложении В приведены результаты по надежности данного метода.

9 Обработка результатов

Сравнивают площади отдельных пиков с площадями пиков стандарта, анализированного одновременно с пробой, и проводят расчеты.

Концентрацию ХФ как массовую долю $w_{ХФ}$, мг/кг, пробы кожи рассчитывают по формуле

$$w_{ХФ} = \frac{A_{ХФ-П} \cdot c_{ХФ-Ст} \cdot A_{ТХГ-Ст} \cdot V \cdot \beta}{A_{ХФ-Ст} \cdot A_{ТХГ-П} \cdot m}, \quad (1)$$

где $A_{ХФ-П}$ — площадь пика пробы;

$A_{ХФ-Ст}$ — площадь пика стандарта ХФ;

$A_{ТХГ-П}$ — площадь пика внутреннего стандарта ТХГ в пробе;

$A_{ТХГ-Ст}$ — площадь пика внутреннего стандарта ТХГ во внешнем стандарте;

c — концентрация хлорированного фенола в градуировочном стандарте (8.3.2), мкг/см^3;

m — масса пробы, г;

V — конечный объем пробы, см^3;

β — коэффициент разбавления.

Результаты на основе сухой массы рассчитывают по формуле

$$w_{ХФ-сух} = w_{ХФ} \cdot D, \quad (2)$$

где D — коэффициент для пересчета на сухое вещество, вычисляемый по формуле

$$D = 100/(100 - w), \quad (3)$$

где w — летучее вещество, определенное по ИСО 4684.

10 Протокол испытания

Протокол испытания должен включать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) тип, происхождение и обозначение испытуемой пробы кожи и использованный метод отбора проб;

c) результат анализа для каждого ХФ, мг/кг, округленный до первого знака после запятой;

d) все отклонения от настоящего метода;

e) дату проведения испытания.

Приложение А
(справочное)

Хроматографический анализ

А.1 Предварительное замечание

Поскольку оснащенность приборами (5.1) в разных лабораториях отличается, общих инструкций по хроматографическому анализу предоставить невозможно. Нижеследующие условия являются примером успешно используемых для анализа параметров.

А.2 Газовая хроматография с детектором электронного захвата (ГХ-ДЭЗ)

Капиллярная колонка . . . . . плавленый кварц, средняя полярность, например, 95 % диметил-5 % дифенилполисилоксан, длина 50 м; внутренний диаметр: 0,32 мм; толщина пленки: 0,25 мкм.
Детектор/температура детектора . . . . ДЭЗ/280 °С.
Система ввода пробы . . . . . с разделением потока/без разделения потока 60 с.
Вводимый объем пробы . . . . . 2 мм^3.
Температура вводимой пробы . . . . . 250 °С.
Газ-носитель . . . . . гелий.
Вспомогательный газ . . . . . аргон (95 %)/метан (5 %).
Температурная программа . . . . . 80 °С (1 мин), увеличение со скоростью 6 °С/мин до 280 °С (10 мин).

А.3 Газовая хроматография с масс-селективным детектором (ГХ-МСД)

Колонка . . . . . 5 % фенилметилсилоксан, например, DB-5MS или равноценный, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм.
Система ввода пробы . . . . . без деления потока, время 2 мин.
Вводимый объем пробы . . . . . 2 мм^3.
Температура вводимой пробы . . . . . 250 °С.
Газ-носитель . . . . . гелий, скорость потока 1,2 см^3/мин.
Температурная программа . . . . . 60 °С, до 100 °С со скоростью 15 °С/мин, до 220 °С со скоростью 8 °С/мин, до 300 °С со скоростью 50 °С/мин, удерживают 1 мин.
Условия МС. . . . . линия переноса: 300 °С, источник ионов: 230 °С, квадруполь: 150 °С, задержка растворителя: 4 мин.
Детектирование МС. . . . . см. таблицу А.1.

Таблица А.1 — Сигналы m/z (масса-заряд) от хлорированных фенолов и время SIM (мониторинг выбранных ионов) рассматриваемых групп

№ п/п	Класс вещества	m/z	Время SIM, мин
1	МоХФ	128/130	0—7,1 мин
2	ДиХФ	162/164/166	7,1—9 мин
3	ТриХФ	196/198/200	9—11,6 мин
4	ТеХФ	230/232/234	11,6—13,8 мин
5	ПХФ	264/266/268	13,8 мин—конец
6	ТХГ (внутренний стандарт)	260/262/264	13,8 мин—конец

Приложение В
(справочное)

Надежность метода

В.1 Предел количественного определения ПХФ

Для ПХФ приведенный ниже предел количественного определения возможен только в оптимальных условиях. Оптимальные условия в значительной степени зависят от используемого оборудования ГХ и от чувствительности детектора.

Предел количественного определения ПХФ составляет 0,1 мг/кг.

Примечание — С использованием данного метода возможно определять пределы количественного анализа для других хлорированных фенолов, но следует отметить, что предел количественного анализа будет выше для хлорированных фенолов с меньшим содержанием хлора.

В.2 Результаты межлабораторного исследования по ПХФ

Метод, представленный в настоящем стандарте, проверен в межлабораторных испытаниях, проведенных на трех различных пробах кожи (A, B и C) с различным содержанием ПХФ. Результаты представлены в таблице В.1.

Возврат ПХФ . . . . . от 96 % до 107 % (от 0,09 до 3 м. д.).

Возврат ПХФР-ацетат-стандарта . . . . . 80 %.

Таблица В.1 — Результаты межлабораторных испытаний для ПХФ, мг/к

Кожа	Среднее	s_r	r	s_R	R
A	6,7	0,4	1,2	0,8	2,3
B	16,8	0,5	1,4	2,1	5,8
C	5,0	0,3	0,9	0,6	1,5

Обозначения:
s_r — стандартное отклонение повторяемости;
r — повторяемость;
s_R — стандартное отклонение воспроизводимости;
R — воспроизводимость.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным и межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального, межгосударственного стандарта
ISO 2418	IDT	ГОСТ ISO 2418—2013 «Кожа. Химические, физические и механические испытания и испытания на устойчивость. Установление места отбора проб»
ISO 3696	MOD	ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия»
ISO 4044	IDT	ГОСТ ISO 4044—2014 «Кожа. Химические испытания. Подготовка образцов для химических испытаний»
ISO 4684	IDT	ГОСТ ISO 4684—2015 «Кожа. Химические испытания. Метод определения содержания летучих веществ»
Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов: - IDT — идентичные стандарты; - MOD — модифицированные стандарты.		

УДК 675.014.04:006.354 ОКС 59.140.30

Ключевые слова: кожа, химические испытания, пентахлорфенол, изомеры тетрахлорфенола, трихлорфенола, дихлорфенола и монохлорфенола, метод, определение, экстракция, жидкостная хромотография, проба, образец, процедура, результат, протокол

БЗ 8—2017/187

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 11.08.2017. Подписано в печать 15.08.2017. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,26. Тираж 24 экз. Зак. 1449.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru