ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ГОСТ Р 56603— 2015/ ISO/TS 16186: 2012**

# ОБУВЬ

## Критические вещества, потенциально присутствующие в обуви и ее деталях. Метод испытания для количественного определения содержания диметилфумарата в обувных материалах

**(ISO/TS 16186:2012, Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components — Test method to quantitatively determine dimethyl fumarate (DMFU) in footwear materials, IDT)**

**Издание официальное**

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

## Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 412 «Текстиль», Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт сертификации» (ОАО «ВНИИС») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык международного документа, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Управлением технического регулирования и стандартизации Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 5 октября 2015 г. № 1448-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному документу ИСО/ТУ 16186:2012 «Обувь. Критические вещества, потенциально присутствующие в обуви и ее деталях. Метод испытания для количественного определения содержания диметилфумарата в обувных материалах» (ISO/TS 16186:2012 «Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components — Test method to quantitatively determine dimethyl fumarate (DMFU) in footwear materials», IDT).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного документа для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5 (пункт 3.5).

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). 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, 2016

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 Сущность метода . . . . . 1
4 Реактивы . . . . . 2
5 Оборудование . . . . . 2
6 Отбор проб . . . . . 2
7 Процедуры . . . . . 3
8 Определение с помощью ГХ/МС . . . . . 4
9 Протокол испытания . . . . . 4
Приложение А (справочное) Примеры . . . . . 5
Приложение В (справочное) Надежность метода . . . . . 6
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации . . . . . 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ОБУВЬ**

# Критические вещества, потенциально присутствующие в обуви и ее деталях. Метод испытания для количественного определения содержания диметилфумарата в обувных материалах

Footwear. Critical substances potentially present in footwear and footwear components. Test method to quantitatively determine dimethyl fumarate in footwear materials

**Дата введения — 2016—09—01**

## 1 Область применения

Настоящий стандарт представляет метод испытания для количественного определения содержания диметилфумарата в обувных материалах, саше с влагопоглотителем и других аксессуарах.

Данный метод не применим к металлическим деталям. Материалы, к которым он применим, приведены в таблице 1 ИСО/ТО 16178.

Примечание — В Европе запрещено применение диметилфумарата в биоцидных средствах согласно Директиве 98/8/ЕС. В химической лаборатории это вещество необходимо использовать с осторожностью для того, чтобы избежать проблем со здоровьем. Недавнее решение Комиссии ЕС 2009/251/ЕС потребовало от государств-членов Евросоюза удалить с его рынка продукцию, содержащую биоцид диметилфумарата. Решение 2009/251/ЕС устанавливает предельную концентрацию диметилфумарата в продукции и ее компонентах, равную 0,1 мг/кг.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие международные стандарты:

ISO 4787:2010, Посуда стеклянная лабораторная мерная. Методы определения вместимости и пригодности (Laboratory glassware — Volumetric instruments — Methods for testing of capacity and for use)

ISO/TR 16178:2012, Обувь. Критические вещества, потенциально присутствующие в материалах обуви и деталях (Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components)

## 3 Сущность метода

Образец разрезают на мелкие кусочки и экстрагируют ацетоном в герметично закрытом сосуде в ультразвуковой ванне при определенной температуре. На этом этапе предлагают две разные методики в зависимости от вида испытуемого материала:

a) первую методику, без очистки и концентрирования экстрагированного раствора, используют для образцов материалов, дающих простую хроматограмму, например текстильных;

b) вторую методику, с очисткой и концентрированием экстракта, используют для образцов с комплексным матричным эффектом, например кожи.

**Издание официальное**

## 4 Реактивы

### 4.1 Общие положения

Вещества, приведенные в таблице 1, применяют при определенной степени чистоты (не менее 99,5 %).

Таблица 1 — Реактивы

| № | Вещества | Номер по CAS[a)] |
|---|---|---|
| 1 | Диметилфумарат | 624-49-7 |
| 2 | Диметилмалеат | 624-48-6 |
| 3 | Диметилфумарат d2-DMFU | 23057-98-9 |
| 4 | Ацетон | 67-64-1 |
| [a)] Международный CAS-номер присваивают химическим веществам американской организации Chemical Abstract Services. Этот уникальный номер не несет информации ни о чистоте вещества, ни о производителе. | | |

### 4.2 Исходные и рабочие растворы

#### 4.2.1 Исходный раствор внутреннего стандарта (1 г/л)

Берут навеску 10 мг диметилфумарата d2-DMFU в мерную колбу вместимостью 10 мл и заполняют ее до метки ацетоном. Переносят содержимое в сосуд из желтого стекла вместимостью 10 мл, с запорным краном из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и выдерживают при температуре 4 °С.

#### 4.2.2 Рабочий раствор внутреннего стандарта в ацетоне (1 мг/л)

Готовят этот раствор посредством разбавления ацетоном исходного раствора внутреннего стандарта в соотношении 1:1000.

#### 4.2.3 Исходный раствор (1 г/л)

Берут навеску 50 мг диметилфумарата и 50 мг диметилмалеата с точностью до 0,1 мг, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и заполняют до метки ацетоном.

#### 4.2.4 Рабочий раствор диметилфумарата и диметилмалеата в ацетоне (1 мг/л)

Готовят этот раствор посредством разбавления исходного раствора ацетоном в соотношении 1:1000.

## 5 Оборудование

Используют обычное оборудование и лабораторную стеклянную посуду в соответствии с ИСО 4787, а также следующее:

5.1 Весы аналитические точностью не менее 0,1 мг.

5.2 Сосуд стеклянный, который можно герметично закрыть, 40 мл.

5.3 Ванна ультразвуковая с регулируемой температурой.

5.4 Фильтр мембранный из ПТФЭ с размером пор 0,45 мкм.

5.5 Сосуды для проб вместимостью 1 мл, с запорным краном из ПТФЭ.

5.6 Газовая хроматография с масс-спектрометрией (ГХ/МС).

Возможно использовать другое оснащение при условии, что оно продемонстрирует получение, по крайней мере, такой же эффективности анализа.

## 6 Отбор проб

В обуви необходимо испытать верх, подкладку и стельки в комплекте.

Проба должна представлять собой один вид материала (кожу, текстильный материал или полимер).

Разрезают однородные пробы текстильного материала, кожи или полимера на кусочки с длиной кромки 0,5 см. Просушенные пробы можно использовать без дополнительной обработки.

# 7 Процедуры

## 7.1 Стандартный метод

### 7.1.1 Экстракция

Взвешивают 1000 г пробы и помещают в стеклянный сосуд вместимостью 40 мл (см. 5.2), добавляют 1 мл раствора внутреннего стандарта (см. 4.2.2) и 9 мл ацетона, затем плотно закрывают сосуд. Экстрагируют пробу при температуре 60 °С в течение 1 ч в ультразвуковой ванне. После охлаждения до комнатной температуры фильтруют этот раствор (если необходимо) через мембранный фильтр из ПТФЭ (см. 5.4). Переносят аликвотное количество экстракта в сосуд для ГХ/МС и закрывают его крышкой из ПТФЭ.

### 7.1.2 Калибровочные растворы диметилфумарата и диметилмалеата

Готовят рабочий раствор (1 мкг/мл) посредством разбавления исходного раствора диметилфумарата и диметилмалеата (см. 4.2.3) в соотношении 1:1000. Из этого раствора готовят смешанные стандартные растворы диметилфумарата и диметилмалеата концентрациями 0,005, 0,01, 0,05 и 0,1 мкг/мл и раствор внутреннего стандарта концентрацией 0,1 мкг/мл.

Для этой цели необходимо 5, 10, 50 и 100 мкл рабочего раствора диметилфумарата и диметилмалеата (см. 4.2.4) и 100 мкл рабочего раствора внутреннего стандарта в ацетоне (см. 4.2.2) в сосудах для проб довести до 1000 мкл ацетоном.

С помощью этой процедуры концентрация, соответствующая максимальному регламентируемому уровню 0,1 мг/кг, составит 10 частей на миллиард.

## 7.2 Метод для сложной матрицы

### 7.2.1 Экстракция

Взвешивают 1000 г пробы и помещают в стеклянный сосуд вместимостью 40 мл (см. 5.2). Добавляют 100 мкл раствора внутреннего стандарта (см. 4.2.2) и 9,9 мл ацетона, затем герметично закрывают сосуд. Экстрагируют пробу при температуре 60 °С в течение 1 ч в ультразвуковой ванне.

### 7.2.2 Этапы очистки

Переносят 5 мл экстракта в коническую пробирку и уменьшают примерно до 0,2 мл в слабой струе азота.

Восстанавливают объем экстракта до 1 мл *н*-гексаном.

Очищают экстракт на картридже (патронном фильтре) Florisil (2 г/6 мл) следующим образом.

a) Кондиционирование

6 мл *н*-гексана.

Добавляют раствор пробы в картридж.

b) Промывание

2 мл *н*-гексана.

2 мл смеси «*н*-гексан-ацетон», в объемных долях 80/20.

Эти две фракции отбрасывают.

a) Элюирование

4 мл смеси «*н*-гексан-ацетон», в объемных долях 80/20.

Экстракт уменьшают до 0,5 мл в слабой струе азота, фильтруют (при необходимости) через мембранный фильтр из ПТФЭ и переносят в сосуд для ГХ/МС.

### 7.2.3 Калибровочные растворы диметилфумарата и диметилмалеата

В таблице 2 показан метод, который используют для приготовления калибровочных растворов диметилфумарата и диметилмалеата.

Таблица 2 — Калибровочные растворы диметилфумарата и диметилмалеата

| Стандартный раствор | *L*1 | *L*2 | *L*3 | *L*4 | *L*5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Объем рабочего раствора диметилфумарата и диметилмалеата в ацетоне (см. 4.2.4) | 50 мкл | 100 мкл | 150 мкл | 200 мкл | 250 мкл |
| Объем рабочего раствора внутреннего стандарта в ацетоне (см. 4.2.2) | 100 мкл | 100 мкл | 100 мкл | 100 мкл | 100 мкл |
| Объем ацетона (объем ацетона, требуемый для приготовления в общей сложности 1 мл) | 850 мкл | 800 мкл | 750 мкл | 700 мкл | 650 мкл |
| Концентрация диметилфумарата и диметилмалеата | 50 мкг/л | 100 мкг/л | 150 мкг/л | 200 мкг/л | 250 мкг/л |
| Концентрация внутреннего стандарта в соответствующем стандартном растворе | 100 мкг/л | 100 мкг/л | 100 мкг/л | 100 мкг/л | 100 мкг/л |

С помощью этой процедуры концентрация, соответствующая максимальному регламентируемому уровню 0,1 мг/кг, составит 100 частей на миллиард.

## 8 Определение с помощью ГХ/МС

### 8.1 Метод измерения

Кроме метода, приведенного в настоящем стандарте, допускается применять другие подтвержденные методы испытаний при условии возможности получения сопоставимых прецизионности и предела обнаружения метода (см. 8.3 и 8.4).

Другим требованием является адекватное разделение диметилфумарата и диметилмалеата для того, чтобы избежать получения ложных положительных результатов по диметилмалеату.

Примеры приведены в приложении А.

### 8.2 Прецизионность

На основе результатов межлабораторных испытаний, в которых приняли участие 11 лабораторий (см. приложение В), весь анализ, включая подготовку проб и определение методом ГХ/МС, имел повторяемость (VK), равную 10 % для диапазона концентраций от 0,7 до 0,8 мг/кг (влагопоглотителя, кожи и текстильных материалов).

### 8.3 Предел обнаружения

Предел обнаружения должен быть меньше, чем предельно допустимая концентрация 0,1 мг/кг. Его можно понизить концентрацией раствора пробы или уменьшением объема экстракта.

## 9 Протокол испытания

Протокол испытания должен включать, по крайней мере, следующее:

a) ссылка на настоящий стандарт;
b) все детали, необходимые для полной идентификации испытуемой пробы;
c) используемая методика (стандартная или сложная матрица);
d) определение экстрагированного диметилфумарата;
e) любое отклонение от установленной процедуры, в т. ч. согласованное.

**Приложение А**
**(справочное)**

## Примеры

### А.1 Метод измерения. Пример 1

#### А.1.1 Параметры измерения

| | |
|---|---|
| Колонка: | 35 % фенил — 65 % диметил полисилоксан, 15 м × 0,25 мм × 0,5 мкм. |
| Газ-носитель: | Гелий; скорость потока: 1 мл/мин; режим «без деления потока». |
| Температурная программа: | 100 °С в течение 1,5 мин.<br>До 180 °С со скоростью нагревания 40 °С/мин.<br>До 300 °С со скоростью нагревания 50 °С/мин.<br>Изотермический режим: 2,5 мин. |
| Температура инжектора: | 250 °С. |
| Температура линии переноса: | 280 °С. |
| Объем вводимой пробы: | 1 мкл. |
| МС-обнаружение: | СИМ (спектральный идентификационный метод) — сигналов *m/z*, см. таблицу А.1. |

#### А.1.2 Калибровка и расчет

Таблица А.1 — Время удерживания и отношения сигналов *m/z*

| № | Вещество | Время удерживания | *m/z* |
|---|---|---|---|
| 1 | Диметилфумарат | 2,27 | 113/59/85 |
| 2 | d2-DMFU | 2,27 | 115 |
| 3 | Диметилмалеат | 2,50 | 113/59/85 |

Измерения выполняют в соответствии с разделом 8, а данные используют для количественного анализа.

Калибровочную кривую строят с использованием сигналов МС от основной массы, 113, при различных концентрациях стандартов.

Количественный анализ выполняют относительно внутреннего стандарта.

Идентификацию различных целевых соединений осуществляют путем сравнения полученных значений времени удерживания и массы со значениями контрольных веществ.

### А.2 Метод измерения. Пример 2

Диметилфумарат анализируют методом ГХ/МС на одном квадруполе в режиме одновременной спектральной идентификации/сканирования (способ SIM/SCAN).

| | |
|---|---|
| Колонка: | DB-35MS (или эквивалент 35 % фенил-65 % диметил полисилоксан), 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм. |
| Газ-носитель: | Гелий. |
| Температурная программа: | 50 °С в течение 2 мин.<br>До 110 °С со скоростью нагревания 6 °С/мин.<br>До 310 °С со скоростью нагревания 30 °С/мин.<br>Изотермический режим: 4 мин. |
| Температура инжектора: | 250 °С в режиме «с делением потока» при объеме ввода 1 мкл. |
| Линия переноса: | 280 °С. |
| Объем вводимой пробы: | 1 мкл. |
| МС-обнаружение: | СИМ (спектральный идентификационный метод) — сигналов *m/z*, см. таблицу А.1. |

Масс-спектрометр на одном квадруполе работает в режиме одновременной спектральной идентификации/сканирования (способ SIM/SCAN).

Диапазон масс SCAN включает от 50 до 160 атомных единиц массы (а. е. м).

Для режима спектральной идентификации фокусируются на ионах (см. таблицу А.2).

Таблица А.2 — Ионы-квантификаторы

| Соединение | Ион |
|---|---|
| Диметилфумарат | 113 (квантификатор) |
| | 85 (квалификатор) |
| d2-DMFU | 115 (квантификатор) |
| Диметилмалеат | 113 (квантификатор) |
| | 85 (квалификатор) |

## Приложение В
## (справочное)

## Надежность метода

Следующие данные были получены в 11 лабораториях при сравнительном межлабораторном исследовании.

Таблица В.1 — Результаты межлабораторного исследования

| Параметр | Кожа | Текстильные материалы | Окись кремния | Клей |
|---|---|---|---|---|
| Количество участвующих лабораторий | 11 | 11 | 11 | 11 |
| Число выбросов | 0 | 0 | 1 | 0 |
| Количество лабораторий после исключения выбросов | 11 | 11 | 10 | 11 |
| Среднее значение $x$, мг/кг | 0,69 | 0,66 | 0,83 | 0,52 |
| VK повторяемости $VK_r$, % | 10 | 11 | 9 | 14 |
| VK воспроизводимости $VK_R$, % | 26 | 34 | 18 | 21 |

Следующие данные были получены группой лабораторий во втором сравнительном межлабораторном исследовании.

Таблица В.2 — Результаты межлабораторного исследования

| Параметр | Кожа | Текстильные материалы |
|---|---|---|
| Количество участвующих лабораторий | 28 | 29 |
| Число выбросов | 0 | 1 |
| Количество лабораторий после исключения выбросов | 28 | 28 |
| Среднее значение $x$, мг/кг | 1,49 | 26,9 |
| Стандартное отклонение | 0,72 | 6,91 |

**Приложение ДА**
**(справочное)**

## Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации

Таблица ДА.1

| Обозначение ссылочного международного стандарта и документа | Степень соответствия | Обозначение и наименование национального стандарта |
|---|---|---|
| ISO 4787:2010 | — | * |
| ISO/TR 16178:2012 | — | * |

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

УДК 685.34.01:006.354 ОКС 61.060

Ключевые слова: обувь, критические вещества, содержание, диметилфумарат, количество, определение, метод, проба, процедура, раствор, экстракция, измерение, результат, протокол

Редактор *Л.С. Зимилова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 16.11.2015. Подписано в печать 08.02.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,05. Тираж 42 экз. Зак. 3844.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

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

gost.e-ecolog.ru