МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ ISO 14184-1— 2014

МАТЕРИАЛЫ ТЕКСТИЛЬНЫЕ

Определение содержания формальдегида

Часть 1

Свободный и гидролизованный формальдегид (метод водной экстракции)

(ISO 14184—1:2011, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 412 «Текстиль», Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт сертификации» (ОАО «ВНИИС») на основе аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 22 декабря 2014г. №73-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азгосстандарт
Армения	AM	Армгосстандарт
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Грузия	GE	Грузстандарт
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдовастандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Узгосстандарт
Украина	UA	Госстандарт Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25 декабря 2014г. № 2095-ст межгосударственный стандарт ГОСТ ISO 14184—1—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2016г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 14184—1:2011 Textiles. Determination of formaldehyde. Part 1. Free and hydrolysed formaldehyde (water extraction method) [Текстиль. Определение содержания формальдегида. Часть 1. Свободный и гидролизованный формальдегид (метод водной экстракции)].

Перевод с английского языка (en).

Степень соответствия — идентичная (IDT).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования международного стандарта в связи с особенностями построения межгосударственной системы стандартизации.

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

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам приведены в дополнительном приложении ДА.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «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

© Стандартинформ, 2015

В Российской Федерации 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 ..
2 Нормативные ссылки ..
3 Принцип
4 Реактивы
5 Аппаратура
6 Приготовление стандартного раствора и калибровка
7 Приготовление и кондиционирование образцов для испытаний
8 Процедура
9 Расчет и представление результатов
10 Протокол испытаний
Приложение А (нормативное) Стандартизация исходного раствора формальдегида
Приложение В (информативное) Информация о точности метода
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МАТЕРИАЛЫ ТЕКСТИЛЬНЫЕ

Определение содержания формальдегида

Часть 1

Свободный и гидролизованный формальдегид (метод водной экстракции)

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

Дата введения — 2016—01—01

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Настоящая часть ISO 14184 предлагает использовать вещества и/или процедуры, которые могут нанести вред здоровью, если не будут предприняты адекватные меры предосторожности. Стандарт свидетельствует только о технической пригодности и не освобождает пользователя от правовых обязательств, связанных со здоровьем и безопасностью на любых этапах работы. При подготовке этой части стандарта ISO 14184 предполагалось, что выполнение его положений будет осуществляться подготовленными соответствующим образом и опытными людьми.

1 Область применения

Настоящая часть ISO 14184 устанавливает способ определения количества свободного формальдегида и формальдегида, выделенного частично за счет гидролиза, методом водной экстракции. Этот метод может быть применен для всех видов текстильных материалов.

Рассматриваемая процедура предназначена для определения свободного и гидролизованного формальдегида в тканях в диапазоне концентраций от 16 мг/кг до 3500 мг/кг. Нижний предел — 16 мг/кг. Ниже этого предела результат регистрируется как «не обнаружено».

Метод определения выделяемого формальдегида приведен в ISO 14184-2.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте используются ссылки на следующий международный стандарт:

ISO 139:2005 Textiles — Standard atmospheres for conditioning and testing

(Изделия текстильные. Стандартные атмосферные условия для проведения кондиционирования и испытаний)

ISO 3696:1987 Water for analytical laboratory use — Specification and test method (Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний)

ISO 4793:1980 Laboratory sintered (fritted) filters — Porosity grading, classification and designation (Лабораторные металлокерамические (пористые) фильтры. Степень пористости, классификация и обозначение).

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

Издание официальное

3 Принцип

Формальдегид экстрагируется из образца текстильного материала водой при температуре 40 °С. Затем количество формальдегида определяется колориметрическим методом.

4 Реактивы

Все реактивы должны иметь качество реактивов для аналитических целей (чистые для анализа — ч.д.а.).

4.1 **Дистиллированная вода** или **вода третьего класса чистоты (grade 3 water)** в соответствии с ISO 3696.

4.2 **Реактив ацетилацетон** (реактив Нэша)

Растворяют 150 г ацетата аммония в приблизительно 800 мл воды (4.1), добавляют 3 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл ацетилацетона, переносят в мерную колбу емкостью 1000 мл и добавляют до метки воды (4.1). Сохраняют колбу в коричневом сосуде.

Этот реактив на протяжении первых 12 ч слегка темнеет по цвету. По этой причине реактив необходимо выдерживать 12 ч до использования. С другой стороны, реактив пригоден для работы в течение значительного периода времени, по крайней мере, 6 недель. Поскольку на протяжении длительного периода времени может измениться чувствительность, целесообразно еженедельно снимать калибровочную кривую для корректировки незначительных отклонений в стандартной кривой.

4.3 **Раствор формальдегида**, приблизительно 37 %-ный (Моль/Объем или Моль/Массу)

4.4 **Раствор димедона (диметилциклогександиона) в этиловом спирте.**

Раствор приготавливают растворением 1 г димедона (диметил-дигидро ресорцинол или 5,5-диметил-циклогександион) в этиловом спирте и разведением раствора этиловым спиртом до объема 100 мл. Этот раствор приготавливают непосредственно перед использованием.

5 Аппаратура

5.1 **Мерные колбы** с пробками, емкостью 50 мл, 250 мл, 500 мл и 1000 мл

5.2 **Колба** емкостью 250 мл

5.3 **Пипетки** емкостью 1 мл, 5 мл, 10 мл 25 мл и градуированные с интервалами 5 мл

Примечание — Может быть использована система автоматических пипеток, обеспечивающая такую же точность, как и ручные пипетки.

5.4 **Бюретки** емкостью 10 мл и 50 мл

5.5 **Спектрофотометр**, позволяющий измерять поглощение, как минимум, в диапазоне трех порядков на длине волны 412 нм.

5.6 **Пробирки** или **кюветы спектрофотометра**

5.7 **Водяная баня**, позволяющая поддерживать температуру (40 ± 2) °С.

5.8 **Фильтры**, изготовленные из термостойкого стекла, имеющие размер пор между 40 мкм и 100 мкм (обозначение пор Р100 в соответствии с ISO 4793).

5.9 **Весы** с точностью до 0,2 мг

6 Приготовление стандартного раствора и калибровка

6.1 Приготовление

Приготавливают исходный раствор формальдегида концентрацией приблизительно 1500 мг/л путем разбавления 3,8 мл раствора формальдегида (4.3) до 1 л водой (4.1). Определяют концентрацию формальдегида в исходном растворе стандартным методом, приведенным в приложении А.

Записывают точную концентрацию этого стандартизованного исходного раствора. Этот исходный раствор сохраняют в течение срока, не превышающего четырех недель, и используют для подготовки стандартных разведений.

6.2 Разведение

Эквивалентные концентрации формальдегида в образце для испытаний, основанные на массе 1 г образца для испытаний и 100 мл воды, будут в 100 раз больше точной концентрации стандартных растворов.

6.2.1 Приготовление стандартного раствора (S2)

Разбавляют 10 мл титрованного стандартного раствора (содержащего 1,5 мг/мл формальдегида), приготовленного по 6.1, водой (4.1) до 200 мл в мерной колбе. Такой раствор содержит 75 мг/л формальдегида.

6.2.2 Приготовление калибровочных растворов

Приготавливают калибровочные растворы из стандартного раствора (S2) разбавлением водой (4.1) в мерной колбе емкостью 500 мл, используя, как минимум, пять растворов из приведенных ниже:

- 1 мл раствора S2, разбавленный до 500 мл, содержит 0,15 мг CH_2O/мл = 15 мг/кг CH_2O в ткани;
- 2 мл раствора S2, разбавленный до 500 мл, содержит 0,30 мг CH_2O/мл = 30 мг/кг CH_2O в ткани;
- 5 мл раствора S2, разбавленный до 500 мл, содержит 0,75 мг CH_2O/мл = 75 мг/кг CH_2O в ткани;
- 10 мл раствора S2, разбавленный до 500 мл, содержит 1,50 мг CH_2O/мл = 150 мг/кг CH_2O в ткани;
- 15 мл раствора S2, разбавленный до 500 мл, содержит 2,25 мг CH_2O/мл = 225 мг/кг CH_2O в ткани;
- 20 мл раствора S2, разбавленный до 500 мл, содержит 3,00 мг CH_2O/мл =300 мг/кг CH_2O в ткани;
- 30 мл раствора S2, разбавленный до 500 мл, содержит 4,50 мг CH_2O/мл =450 мг/кг CH_2O в ткани;
- 40 мл раствора S2, разбавленный до 500 мл, содержит 6,00 мг CH_2O/мл =600 мг/кг CH_2O в ткани.

Рассчитывают регрессионную кривую первого порядка типа $y = a + bx$. Эта регрессионная кривая будет использоваться для всех измерений. Если образцы для испытаний содержат большее количество формальдегида, чем 500 мг/кг, раствор, полученный из образца, разбавляют.

Примечание — Это двойное разбавление необходимо, чтобы получить те же самые концентрации формальдегида в калибровочных растворах, как в испытуемых растворах, полученных из ткани. Если ткань содержит 20 мг/кг формальдегида, 1,00 г образец экстрагируется 100 мл воды. Этот раствор содержит 20 мг формальдегида, из чего следует, что 1 мл испытуемого содержит 0,2 мг формальдегида.

7 Приготовление и кондиционирование образцов для испытаний

Образец для испытаний не кондиционируют, поскольку предварительная сушка и увлажнение в процессе кондиционирования могут вызвать изменения содержания формальдегида в образце. Перед испытанием хранят пробу в контейнере.

Примечание — Хранить пробу можно в полиэтиленовом пакете, завернутом в алюминиевую фольгу. Причиной для соблюдения предосторожностей при хранении является тот факт, что формальдегид может диффундировать сквозь поры пакета. Кроме того, катализаторы или другие соединения, присутствующие в отделке нестиранной ткани, могут реагировать с фольгой при непосредственном контакте.

Из пробы вырезают два образца для испытаний в виде мелких кусочков и взвешивают приблизительно 1 г таких кусочков с точностью до 10 мг. Если содержание формальдегида низкое, увеличивают массу образца для испытаний до 2,5 г, чтобы достичь достаточной точности.

Для каждого образца кладут взвешенные кусочки в колбу емкостью 250 мл с пробкой (5.2) и добавляют 100 мл воды (4.1). Плотно закупоривают пробку и помещают колбу в водяную баню при температуре (40 ± 2) °С на (60 ± 5) мин. Встряхивают колбу, по крайней мере, в течение 5 мин, следя за тем, чтобы образцы были полностью влажными. Затем фильтруют раствор в другую колбу через фильтр (5.8).

Если трудно добиться того, чтобы образцы были полностью влажными, следует использовать механически встряхиваемую водяную баню.

В случае разногласий используют параллельно кондиционированный образец для расчета корреляционного коэффициента, который понадобится для корректировки массы образца, подвергающегося испытанию.

Отрезают образец для испытаний от пробы, сразу же его взвешивают, а затем взвешивают после кондиционирования (в соответствии с ISO 139). Рассчитывают поправочный коэффициент до двух значащих цифр и используют этот коэффициент для расчета кондиционированной массы образца, из которого готовят испытуемый раствор.

8 Процедура

8.1 Наливают в пробирку (5.6) 5 мл профильтрованного раствора, полученного из образца для испытаний, и по 5 мл стандартных растворов формальдегида в другие пробирки (5.6). В каждую пробирку добавляют по 5 мл реактива ацетилацетона (4.2) и встряхивают все пробирки.

8.2 Выдерживают пробирки сначала в водяной бане при температуре (40 ± 2) °С в течение (30 ± 5) мин, а затем при комнатной температуре — (30 ± 5) мин. Добавляют 5 мл раствора реактива ацетилацетона в 5 мл воды, и обрабатывают эту смесь таким же образом, как описано выше, используя ее как «холостой» раствор. Измеряют поглощение на спектрофотометре в 10 нм поглощающей ячейке на длине волны 412 нм в сравнении с водой (4.1).

8.3 Если предполагают, что ткани имеют уровни экстракции формальдегида более 500 мг/кг или расчетные уровни при испытании, использующем соотношение 5:5, более 500 мг/кг, разбавляют экстракт, чтобы получить поглощение в пределах калибровочной кривой (при расчете результатов нужно будет принять во внимание коэффициент разбавления).

8.4 Чтобы учесть воздействие каких-либо загрязнений или обесцвечивания в растворе испытуемого образца, помещают 5 мл раствора образца для испытаний в отдельную пробирку, добавляют 5 мл воды (4.1) вместо ацетилацетона и проводят те же операции, которые были описаны выше. Определяют поглощение этого раствора тем же способом, как и раньше, но используют для контроля воду (4.1).

8.5 Делают, по крайней мере, 2 параллельных испытания.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Воздействие в течение некоторого периода времени на образцы желтого цвета прямого солнечного света будет вызывать изменение цвета раствора. Если происходит значительная задержка (например, 1 ч) при измерении поглощения в пробирках после возникновения желтого цвета раствора, и при этом в помещение проникает прямой солнечный свет, должны быть приняты меры по защите этих пробирок, такие как укрытие их не содержащей формальдегида оболочкой. С другой стороны, если окраска устойчива в течение значительного времени (по крайней мере, в течение одной ночи), измерение, в случае необходимости, может быть отложено.

8.6 Если возникают сомнения, что поглощение может быть обусловлено не формальдегидом, а, например, экстрагированным окрашивающим веществом, проводят подтверждающее испытание с димедоном (8.7).

Примечание — Димедон реагирует с формальдегидом, и, таким образом, не будет возникать окрашивания, обусловленного реакцией формальдегида.

8.7 Для подтверждения с использованием димедона, наливают 5 мл раствора образца в пробирку (разбавленного, если необходимо) [см. раздел 7], добавляют 1 мл раствора димедона в этиловом спирте и встряхивают.

Нагревают раствор в водяной бане при температуре (40 ± 2) °С в течение (10 ± 1) мин, затем добавляют 5 мл реактива ацетилацетона, встряхивают и продолжают выдерживать раствор в водяной бане при температуре (40 ± 2) °С в течение (30 ± 5) мин. Определяют поглощение раствора, используя контрольный раствор, приготовленный таким же образом, как описано выше, но с водой вместо раствора образца. Поглощение, вызванное формальдегидом, при 412 нм исчезает.

9 Расчет и представление результатов

Для каждого испытуемого образца вносят поправки в поглощение образца для испытаний следующим образом:

$$A = A_s — A_b – (A_d),$$

где A — скорректированное поглощение;

A_s — измеренное поглощение образца для испытаний;

A_b — измеренное поглощение «холостого» реактива;

A_d — измеренное поглощение «холостого» образца (только в случае обесцвечивания или другого загрязнения).

Определяют количество формальдегида, в мг/мл, из калибровочной кривой, используя значение скорректированного поглощения.

Рассчитывают количество формальдегида, экстрагированного из каждого образца (w_F), с точностью мг/кг, используя следующую формулу:

$$w_F = \frac{\rho \times 100}{m},$$

где ρ — концентрация формальдегида в растворе, в мг/л, в соответствии с калибровочным графиком;

m — масса образца для испытаний, в граммах;

Рассчитывают среднее арифметическое этих двух значений.

Если результат менее 16 мг/кг, регистрируют его как «не обнаружено».

10 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен включать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) дату, когда была получена проба, способы, с помощью которых она сохранялась до испытания и дату испытаний;

c) описание испытуемой пробы и ее упаковку;

d) массу образцов для испытаний и, если требуется, корректирующий коэффициент для массы;

e) диапазон калибровочного графика;

f) количество формальдегида, экстрагированного из пробы, представленное в соответствии с разделом 9;

g) любые отклонения, по соглашению или по другим причинам, от установленной процедуры.

Приложение А
(нормативное)

Стандартизация исходного раствора формальдегида

А.1 Общие положения

Исходный раствор, содержащий приблизительно 1500 мг/кг формальдегида должен быть точно стандартизован, чтобы приготовить точную калибровочную кривую для использования в колориметрическом анализе.

А.2 Принцип

Аликвота исходного раствора реагирует с избытком сульфита натрия. Затем проводится обратное титрование раствором кислоты в присутствии тимолфталеина в качестве индикатора.

А.3 Аппаратура

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

А.4 Реактивы

А.4.1 Сульфит натрия, $c(Na_2SO_3)$ = 1 моль/литр, изготавливаемый растворением 126 г безводного Na_2SO_3 в литре воды (4.1)
А.4.2 Тимолфталеин, 10 г/л в этаноле.
А.4.3 Серная кислота, $c(H_2SO_4)$ = 0,01 моль/л
Этот реактив может быть приобретен в стандартизованной форме или его необходимо стандартизовать, используя стандартный раствор гидроокиси натрия.

А.5 Процедура

С помощью пипетки переносят 50 мл раствора сульфита натрия (А.4.1) в колбу Эрленмейера (А.3.4). Добавляют две капли индикатора тимолфталеина (А.4.2). Добавляют несколько капель серной кислоты (А.4.3), если необходимо, до исчезновения синей окраски.

С помощью пипетки в колбу переносят 10 мл исходного раствора формальдегида (синий цвет будет появляться снова). Титруют раствор серной кислотой (А.4.3), пока не исчезнет синий цвет. Записывают объем использованного раствора серной кислоты.

Объем серной кислоты должен быть приблизительно 25 мл.

Примечание — Вместо тимолфталеинового индикатора можно использовать калиброванный pH—метр, по показаниям которого конечная точка достигается при pH = 9,5.

Проводят эту процедуру два раза.

А.6 Расчеты

1 мл 0,01 моль/л раствора серной кислоты эквивалентен 0,6 мг формальдегида.

Рассчитывают концентрацию формальдегида в исходном растворе, в мг/мл, по следующей формуле:

$$\frac{V_A \times 0{,}6 \times 100}{V}$$

где V_A — объем использованной серной кислоты , в мл;
V — объем использованной пробы, в мл.

Рассчитывают среднее значение результатов и используют концентрацию, определенную как описано выше, при подготовке калибровочной кривой для колориметрического анализа.

Приложение В
(информативное)

Информация о точности метода

Оценка точности основывается на финском методе, в соответствии с которым было найдено, что точность данного испытания зависит от содержания формальдегида в пробе и будет принимать следующие значения для единообразных проб (см. таблицу В.1):

Таблица В.1

Содержание формальдегида, мг/кг	Ориентировочная точность, %	Содержание формальдегида, мг/кг	Ориентировочная точность, %
1000	0,5	20	15
100	2,5	10	80

Необходимо отметить, что метод, рассматриваемый в настоящем стандарте, использует калибровочный график, отличный от того, который был применен при получении вышеуказанных результатов.

Факторы, специфические для данного метода, свидетельствуют о том, что определяемое содержание менее 16 мг/кг не может быть надежно отнесено к наличию формальдегида.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
ISO 139:2005	—	*
ISO 3696:1987	—	*
ISO 4793:1980	—	*
* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует		

УДК 677.016.625 МКС 59.080.01 IDT

Ключевые слова: материалы текстильные, ткани, свободный и гидролизованный формальдегид, стандартный раствор, водная экстракция

Подписано в печать 02.03.2015. Формат 60 ×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Тираж 31 экз. Зак. 588.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»,
123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru