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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ ISO 17226-1— 2011

КОЖА

Определение содержания формальдегида

Часть 1

Метод жидкостной хроматографии

(ISO 17226:2008, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2013

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 Открытым акционерным обществом «Центральный научно-исследовательский институт кожевенно-обувной промышленности» (ОАО «ЦНИИКП») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык международного стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии Российской Федерации

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 29 ноября 2011 г. № 40)

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	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Грузия	GE	Грузстандарт
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Госпотребстандарт Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 декабря 2011 г. № 1521-ст ГОСТ ISO 17226-1—2011 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2012 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 17226-1:2008 Leather. Chemical determination of formaldehyde content. Part 1: Method using colorimetric analysis (Кожа. Химическое определение содержания формальдегида. Часть 1. Хроматографический метод определения).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (пункт 3.6).

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

Степень соответствия — идентичная (IDT).

Настоящий стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р ИСО 17226-1—2008

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта публикуется в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты».

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты»

© Стандартинформ, 2013

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 1
2 Корреляция 1
3 Нормативные ссылки 1
4 Основные принципы 1
5 Реактивы 2
6 Аппаратура 2
7 Проведение анализа 2
8 Обработка результатов 4
9 Протокол испытаний 4
Приложение А (справочное) Точность: надежность хроматографического HPLC метода 5
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам 6

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОЖА

Определение содержания формальдегида

Часть 1

Метод жидкостной хроматографии

Leather. Determination of formaldehyde content. Part 1: Method using liquid chromatography

Дата введения — 2012—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на кожу всех видов и устанавливает метод определения содержания в ней свободного и выделяемого формальдегида. Метод основан на высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC). Метод избирателен и не зависит от наличия других цветных веществ в растворе.

Содержание формальдегида измеряется количеством свободного формальдегида и формальдегида, получаемого во время экстракции при извлечении свободного формальдегида, при стандартных условиях.

2 Корреляция

При сравнении с ISO 17226-2 два аналитических метода должны давать коррелирующие между собой результаты, но не обязательно абсолютно одинаковые. Поэтому, в случае их расхождения, применение метода ISO 17226-2 должно быть предпочтительнее.

3 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ISO 2418:2002 Leather. Chemical, physical and mechanical and fastness tests. Sampling location (Кожа. Методы отбора проб и идентификация лабораторных образцов)

ISO 3696:1987 Water for analytical laboratory use; Specification and test methods (Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытания)

ISO 4044:2008 Leather. Chemical tests. Preparation of chemical test samples (Кожа. Подготовка образцов для химического анализа)

ISO 4684:2005 Leather. Chemical tests. Determination of volatile matter (Кожа. Метод определения содержания летучих веществ)

ISO 17226-2:2008 Leather — Chemical determination of formaldehyde content — Part 2: Method using colorimetric analysis (Кожа. Определение содержания формальдегида. Часть 2. Фотометрический метод определения)

4 Основные принципы

Метод является избирательным. Формальдегид определяют количественно жидкостной хроматографией при условии отделения от других альдегидов и кетонов. Определяют свободный формальдегид и формальдегид, который получен во время экстракции при извлечении свободного формальдегида.

Издание официальное

Образец обрабатывают детергентом (моющим средством) при температуре 40 °С. В элюат добавляют раствор 2,4-динитрофенилгидразина, с которым реагируют альдегиды и кетоны, образуя соответствующие гидразоны. Они отделяются жидкостной хроматографией (метод HPLC) и количественно определяются при 360 нм.

5 Реактивы

Квалификация всех используемых реактивов должна быть «ч. д. а.». Все растворы являются водными.

5.1 Реактивы для стандартного раствора формальдегида

5.1.1 Формальдегид, раствор приблизительно 37 % (массовая доля).

5.1.2 Йод, раствор концентрации 0,05 моль/дм^3, т. е. 12,68 г йода в 1 дм^3.

5.1.3 Натрия гидроксид, раствор концентрации 2,0 моль/дм^3.

5.1.4 Серная кислота, раствор концентрации 2,0 моль/дм^3.

5.1.5 Натрия тиосульфат, раствор концентрации 0,1 моль/дм^3.

5.1.6 Крахмал, раствор 1 %, т. е. 1 г в 100 см^3.

5.2 Реактивы для метода HPLC

5.2.1 Натрия додецилсульфонат (детергент), раствор 0,1 %, т. е. 1 г в 1000 см.

5.2.2 Динитрофенилгидразин (ДНФГ), 0,3 г ДНФГ (2,4-динитрофенилгидрозин) растворяют в 100 см^3 концентрированной ортофосфорной кислоты (85 % массовая доля). ДНФГ перекристаллизовывают из 25 %-ного водного раствора ацетонитрила.

5.2.3 Ацетонитрил.

6 Аппаратура

6.1 Колбы мерные вместимостью 10, 500 и 1000 см^3.

6.2 Колбы конические, вместимостью 100 и 250 см^3.

6.3 Стеклянный фильтр, GF8 (или стеклянный фильтр G 3 диаметром от 70 до 100 мм).

6.4 Баня водяная, поддерживающая температуру (40,0 $\pm$ 0,5) °С, соединенная с колбой для встряхивания или мешалкой.

6.5 Термометр, с ценой деления 0,1 °С и диапазоном от 20 °С до 50 °С.

6.6 Система HPLC с ультрафиолетовым спектром и длиной волны 360 нм.

6.7 Мембранный фильтр, полиамид, с размером пор 0,45 мкм.

6.8 Весы лабораторные с погрешностью взвешивания до 0,1 мг.

7 Проведение анализа

7.1 Определение формальдегида в исходном растворе

7.1.1 Приготовление исходного раствора

5 см^3 раствора формальдегида (5.1.1) переносят пипеткой в мерную колбу (6.1) вместимостью 1000 см^3, содержащую приблизительно 100 см^3 воды.

Затем доводят до метки водой и перемешивают. Этот раствор является исходным раствором формальдегида.

7.1.2 Определение

Переносят пипеткой 10 см^3 исходного раствора в коническую колбу вместимостью 250 см^3 (6.2), добавляют 50 см^3 раствора йода (5.1.2) и гидроксид натрия (5.1.3) до появления желтой окраски. Далее выдерживают в течение (15 $\pm$ 1) мин при температуре 18 °С—26 °С и добавляют 15 см^3 серной кислоты (5.1.4) при постоянном перемешивании. После добавления 2 см^3 крахмала (5.1.6) титруют выделившийся йод тиосульфатом натрия (5.1.5) до изменения окраски. Проводят три параллельных определения.

Таким же образом титруют два раствора, в которых раствор формальдегида заменен на 10 см^3 воды. Концентрацию формальдегида в исходном растворе ρ_{FA}, мг/10 см^3, вычисляют по формуле

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

где V_0 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода в растворе без формальдегида, см^3;

V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода после реакции с формальдегидом, см^3;

c_1 — концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3;

M_{FA} — молекулярная масса формальдегида, 30,02 г/моль.

7.2 Определения формальдегида в коже методом HPLC

7.2.1 Отбор проб и подготовка образцов

Отбор образцов кож проводят по ISO 2418. Если отбор образцов в соответствии с ISO 2418 не представляется возможным (например, кожа от готовых изделий — обуви, одежды), то подробности отбора образцов должны быть отражены в протоколе испытаний. Подготовка образцов кожи для анализа — по ISO 4044.

Если результат определяют в пересчете на абсолютно сухое вещество, то массовую долю влаги определяют по ISO 4684.

7.2.2 Экстрагирование

Навеску кожи (2,0 ± 0,1) г помещают в соответствующий сосуд. В коническую колбу вместимостью 100 см^3 (6.2) переносят пипеткой 50 см^3 раствора детергента (5.2.1) и нагревают его до 40 °С. Затем в колбу переносят количественно навеску кожи и закрывают колбу стеклянной пробкой (см. 7.2.3). Перемешивают при температуре (40 ± 0,5) °С в течение (60 ± 2) мин. Теплый раствор немедленно фильтруют в колбу через стеклянный фильтр (6.3) с применением вакуумного устройства. Фильтрат охлаждают до комнатной температуры 18 °С—26 °С в закрытой колбе.

Не допускается изменять соотношение кожи и раствора.

Раствор готовят в день проведения анализа. Экстрагирование и определение должны быть проведены в один день.

7.2.3 Реакция с ДНФГ

4 см^3 раствора ацетонитрила (5.2.3), 5 см^3 фильтрата (7.2.2) и 0,5 см^3 раствора ДНФГ (5.2.2) переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 10 см^3 (6.1). Содержимое колбы доводят до метки водой, перемешивают, выдерживают 60 мин (но не более 180 мин). Затем полученную смесь фильтруют через мембранный фильтр (6.7) и проводят определение с применением HPLC. Если концентрация формальдегида не соответствует градуировочному графику, уменьшают объем фильтрата.

7.2.4 Условия определения для HPLC (рекомендации)

Перечисленные условия носят рекомендательный характер. Данный метод следует проверить, используя измерения степени извлечения (7.2.7), и полученные результаты должны находиться в диапазоне значений, указанных в таблице А.1.

Расход: 1,0 см^3/мин.

Подвижная фаза: ацетонитрил/вода, 60:40.

Колонка разделительная: с сорбентом С18, с обращенно-фазовым вариантом и с предколонкой (1 см, RP18).

УФ-длина волны обнаружения: 360 нм. Объем пробы: 20 мкдм^3.

Примечание — Колонка Merck 100, CH 18,2 является примером наиболее подходящей и коммерчески доступной разделительной колонки[1].

7.2.5 Построение градуировочного графика

0,5 см^3 исходного раствора формальдегида, полученного по 7.1.1 с точно известной концентрацией, переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 500 см^3 (6.1), содержащую 100 см^3 воды. Перемешивают и доводят до метки водой и снова перемешивают. Полученный раствор является стандартным раствором для построения градуировочного графика. Стандартный раствор содержит приблизительно 2 мкг формальдегида/см^3.

В каждую из шести мерных колб вместимостью 10 см^3 (6.1) переносят 4 см^3 ацетонитрила (5.2.3), затем добавляют в них 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см^3 стандартного раствора. Сразу после внесения раствора формальдегида (5.1.1) содержимое каждой колбы перемешивают и добавляют по 0,5 см^3 раствора ДНФГ (5.2.2). Доводят до метки водой и перемешивают. Через 60 мин, но не более чем через 180 мин, проводят определение с применением HPLC после фильтрации через мембранный фильтр (6.7). По полученным данным строят градуировочный график зависимости содержания формальдегида в микрограммах в 10 см^3.

---

[1] Merck 100, CH 18,2 колонка является примером наиболее подходящей и коммерчески доступной. Эта информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекламой.

7.2.6 Определение содержания формальдегида в образце кожи

Концентрацию формальдегида в образце w_F, мг/кг, округленную до 0,01 мг/кг, вычисляют по формуле

$$w_F = \frac{\rho_s F}{m},$$

где ρ_s — концентрация формальдегида, полученная по градуировочному графику, мкг/10 см^3;

F — фактор разбавления, см^3;

m — масса навески кожи, г.

7.2.7 Определение степени извлечения

4 см^3 ацетонитрила (5.2.3) переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 10 см (6.1) и добавляют 2,5 см^3 фильтрата, полученного в 7.2.2. Затем осторожно добавляют определенный объем стандартного раствора формальдегида, чтобы получить концентрацию, равную той, которая была определена в образце.

Далее проводят анализ раствора 7.2.3 и определяют ρ_{S2} аналогично 7.2.3. Результаты определения отражают в протоколе испытаний.

Степень извлечения R_R, %, округленную до 0,1 %, вычисляют по формуле:

$$R_R = \frac{(\rho_{S2} - 0{,}5\rho_S)\,100}{\rho_{FA1}},$$

где ρ_{S2} — концентрация формальдегида, полученная по градуировочному графику, мкг/10 см^3;

ρ_S — концентрация формальдегида в анализируемом образце, мкг/10 см^3;

ρ_{FA1} — известное содержание формальдегида, мкг/10 см^3.

8 Обработка результатов

Выражают содержание формальдегида с точностью 0,1 мг/кг.

Если результаты пересчитывают на абсолютно сухое вещество, необходимо умножить результат на 100/(100 — w), где w — массовая доля влаги, %, определенная по ISO 4684. Если результат представлен в пересчете на абсолютно сухое вещество, то это необходимо указать в протоколе испытаний.

9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

- ссылку на настоящий стандарт;
- тип, происхождение и обозначение проанализированного образца кожи и используемого метода осуществления выборки;
- используемую аналитическую методику;
- результаты анализа содержания формальдегида;
- любые отклонения от аналитической методики, особенно дополнительные этапы выполнения;
- дату проведения анализа;
- если результаты представлены в пересчете на абсолютно сухое вещество, то об этом необходимо сообщить.

Приложение А
(справочное)

Точность: надежность хроматографического HPLC метода

Значения, представленные в таблице А.1, получены при совместном испытании в 10 лабораториях на образцах кожи с неизвестным содержанием формальдегида.

Таблица А.1 — Надежность хроматографического HPLC метода

Образец кожи	Среднее содержание формальдегида, мг/кг	Повторяемость r, мг/кг	Воспроизводимость *R*, мг/кг	Степень извлечения,%
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

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ISO 2418:2002 Кожа. Методы отбора проб и идентификация лабораторных образцов		*
ISO 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытания		*
ISO 4044:2008 Кожа. Подготовка образцов для химического анализа		*
ISO 4684:2005 Кожа. Метод определения содержания летучих веществ		*
ISO 17226-2:2008 Кожа. Определение содержания формальдегида. Часть 2. Фотометрический метод определения	IDT	ГОСТ ISO 17226-2—2008 Кожа. Определение содержания формальдегида. Часть 2. Фотометрический метод определения
* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует.		

УДК 675.06:006.354 МКС 59.140.30 IDT

Ключевые слова: кожа, метод жидкостной хроматографии, содержание формальдегида, экстрагирование, градуировочный график, степень извлечения

Редактор *Н.В. Таланова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 17.04.2013. Подписано в печать 24.04.2013. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,75. Тираж 58 экз. Зак. 442.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru