ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 17226-2— 2008

КОЖА

Определение содержания формальдегида

Часть 2

Фотометрический метод определения

ISO 17226-2:2008
Leather — Chemical determination of formaldehyde content — Part 2: Method using colorimetric analysis
(IDT)

Издание официальное

БЗ 1—2009/581

Москва
Стандартинформ
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Центральный научно-исследовательский институт кожевенно-обувной промышленности» (ОАО «ЦНИИКП») на основе собственного аутентичного перевода стандарта, 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 25 декабря 2008 г. № 774-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 17226-2—2008 Кожа. Химические испытания. Определение содержания формальдегида. Часть 2. Фотометрический метод определения (ISO 17226-2: 2008 Leather — Chemical determination of formaldehyde content — Part 2: Method using colorimetric analysis). Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5 (пункт 3.5)

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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, 2010

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 5
9 Протокол испытаний 5
Приложение А (справочное) Точность: надежность фотометрического метода 6
Приложение В (справочное) Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОЖА

Определение содержания формальдегида

Часть 2

Фотометрический метод определения

Leather. Chemical determination of formaldehyde content.
Part 2. Method using colorimetric analysis

Дата введения — 2010—01—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 фотометрическом анализе.

Содержание формальдегида измеряется количеством свободного формальдегида и формальдегида, извлеченного свободным гидролизом, содержащегося в водном экстракте кожи, при стандартных условиях.

Этот метод не является абсолютно избирательным для формальдегида. При этом методе возможно извлечение других веществ, например красителей, которые могут создавать помехи при длине волны 412 нм.

2 Корреляция

При сравнении с ИСО 17226-1 два аналитических метода должны давать коррелирующие между собой результаты, но не обязательно абсолютно одинаковые. Поэтому, в случае их расхождения, применение метода ИСО 17226-1 должно быть предпочтительнее.

3 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ИСО 2418:2002 Кожа. Методы отбора проб и идентификация лабораторных образцов

ИСО 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытания

ИСО 4044: 2008 Кожа. Подготовка образцов для химического анализа

ИСО 4684:2005 Кожа. Метод определения содержания летучих веществ

ИСО 17226-1:1977 Кожа. Определения содержания формальдегида. Часть 2. Фотометрический метод определения

4 Основные принципы

Образец кожи обрабатывают раствором детергента при температуре 40 °С. Элюат обрабатывают ацетилацетоном, в результате чего формальдегид образует соединение желтого цвета (3,5-диацетил-1,4-дигидролютидин). Оптическая плотность этого раствора измеряется при длине волны 412 нм. Количество формальдегида, соответствующее оптической плотности, определяют по градуировочному графику, построенному при одинаковых условиях.

Издание официальное

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 с массовой долей 37 %.

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

5.2 Реактивы для фотометрического метода

5.2.1 Натрия додецилсульфонат (детергент), раствор 0,1 %, т.е. 1 г в 1000 см^3 воды.

5.2.2 Раствор 1: 150 г ацетата аммония +3 см^3 ледяной уксусной кислоты, 2 см^3 ацетилацетона (пентан-2,4-дион, CAS 123-54-6) в 1000 см^3 воды.

Раствор готовят в день проведения анализа и хранят в темном месте. Раствор чувствителен к свету.

5.2.3 Раствор 2:150 г ацетата аммония +3 см^3 ледяной уксусной кислоты в 1000 см^3 воды.

5.2.4 Димедона раствор, 5 г димедона (CAS 126-81-8) или метон (5,5′-диметил-1, 3-циклогександион) в 1000 см^3 воды.

Из практики известно, что димедон в воде полностью не растворяется. В этом случае димедон растворяют в небольшом количестве этанола, а затем доводят до объема водой.

6 Аппаратура

6.1 Колбы мерные вместимостью 10, 50 и 1000 см^3.

6.2 Колбы конические вместимостью 25, 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 ± 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 Аналитические весы с погрешностью взвешивания до 0,1 мг.

6.7 Спектрофотометр с длиной волны 412 нм. Рекомендуемая толщина рабочего слоя — 20 мм.

7 Проведение анализа

7.1 Определение формальдегида в исходном растворе

7.1.1 Приготовление исходного раствора

5 см^3 раствора формальдегида (5.1.1) пипеткой переносят 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 ± 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 появления желтой 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

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

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 Определение формальдегида в коже фотометрическим методом

7.2.1 Отбор проб и подготовка образцов

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

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

7.2.2 Экстрагирование

Навеску кожи (2,0 ± 0,1) г помещают в соответствующий сосуд. В коническую колбу вместимостью 100 см^3 переносят пипеткой 50 см^3 раствора детергента (5.2.1), нагретого до 40 °С. Затем в колбу переносят количественно навеску кожи и закрывают колбу стеклянной пробкой (см. 7.2.3). Перемешивают содержимое колбы и выдерживают на водяной бане (6.4) при температуре (40 ± 0,5) °С в течение (60 ± 2) мин. Немедленно фильтруют теплый раствор 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 ацетилацетоном

7.2.3.1 5 см^3 фильтрата, полученного по 7.2.2, пипеткой переносят в коническую колбу вместимостью 25 см^3 (6.2) и добавляют 5 см^3 раствора 1 (5.2.2). Колбу закрывают стеклянной притертой пробкой. Раствор перемешивают в течение 30 мин при температуре (40 ± 1) °С. После охлаждения (в темном месте) определяют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 412 нм. В качестве раствора сравнения применяют раствор, полученный смешиванием 5 см^3 раствора детергента (5.2.1) с 5 см^3 раствора 1 (5.2.2). Измеренную оптическую плотность обозначают как E_p.

Если фильтрат (7.2.2) окрашен, то пипеткой переносят 5 см^3 фильтрата (7.2.2) в коническую колбу вместимостью 25 см^3 (6.2) и добавляют 5 см^3 раствора 2 (5.2.3). Определяют оптическую плотность. Измеренную оптическую плотность обозначают как E_e.

7.2.3.2 При большом содержании формальдегида в коже (более 75 мг/кг) берут меньший объем фильтрата. Отбирают фильтрат объемом меньше чем 5 см^3 и доводят водой до 5 см^3.

Например, содержание формальдегида — приблизительно 500 мг/кг.

В этом случае переносят пипеткой 0,5 см^3 фильтрата (7.2.2) в коническую колбу вместимостью 25 см^3 (6.2), добавляют 4,5 см^3 воды. Затем проводят определение, как описано в 7.2.3.1.

7.2.4 Проверка реактивов на отсутствие формальдегида

Измеряют оптическую плотность смеси 5 см^3 моющего раствора (5.2.1) +5 см^3 раствора 1 (5.2.2) относительно смеси 5 см^3 моющего раствора (5.2.1) + 5 см^3 воды. Оптическая плотность должна быть не более 0,025 (определение в кювете с толщиной рабочего слоя 20 мм при длине волны 412 нм).

7.2.5 Определение других компонентов, вызывающих окрашивание с ацетилацетоном

5 см^3 фильтрата (7.2.2) смешивают с 1 см^3 раствора димедона (5.2.4), нагревают при температуре (40 ± 1) °С в течение 10 мин. Добавляют 5 см^3 раствора 1 (5.2.2) и полученную смесь выдерживают при температуре (40 ± 1) °С в течение 30 мин. Охлаждают до комнатной температуры и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 412 нм относительно раствора, который вместо раствора 1 (5.2.2) содержит 5 см^3 раствора 2 (5.2.3). Полученная оптическая плотность должна быть менее 0,05 (определение в кювете с толщиной рабочего слоя 20 мм), когда формальдегид может быть определен в пробе кожи.

Если оптическая плотность более 0,05, то выполняют определения по ИСО 17226-1. Если это невозможно, то в протоколе испытаний должно быть отражено, что присутствие других компонентов, которые были определены при анализе, влияет на результаты содержания формальдегида в сторону увеличения.

7.2.6 Построение градуировочного графика

3 см^3 раствора формальдегида (7.1.1) пипеткой вводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 (6.1), содержащую 100 см^3 воды. Перемешивают, доводят до метки водой и снова перемешивают. Полученный раствор является стандартным раствором для построения градуировочного графика. Он содержит 6 мкг/см^3 формальдегида.

Раствор пипетками вместимостью 3, 5, 10, 15, 20 и 25 см^3 отбирают в разные мерные колбы вместимостью 50 см^3 (6.1) и доводят до метки водой. Эти растворы имеют концентрации формальдегида в диапазоне 0,4—3,0 мкг/см^3. Это соответствует концентрации формальдегида в коже в диапазоне 9,0—75,0 мг/кг кожи. Для более высоких концентраций используют меньшее количество фильтрата.

Из этих шести растворов отбирают пипеткой 5 см^3 каждого раствора и переносят в конические колбы вместимостью 25 см^3 (6.2), в которых находится 5 см^3 раствора 1 (5.2.2). Нагревают эту смесь до температуры (40 ± 1) °С и выдерживают при этой температуре (30 ± 1) мин.

После охлаждения до комнатной температуры (защита от света) измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 412 нм относительно раствора, содержащего 5 см^3 раствора 1 (5.2.2) с 5 см^3 воды.

До проведения измерений спектрофотометр (6.7) устанавливают на нулевую отметку по раствору 5 см^3 раствора 1 (5.2.2) с 5 см^3 воды, который был подготовлен при тех же условиях, что и растворы для калибровки.

По полученным данным строят график, откладывая на оси X концентрацию формальдегида, мкг/мл, на оси Y — оптическую плотность.

7.2.7 Содержание формальдегида в образце w_p, мг/кг, с точностью до 0,1 мг/кг вычисляют по формуле

$$w_p = \frac{(E_p + E_e)V_o V_f}{F m V_a},$$

где E_p — оптическая плотность фильтрата после реакции с ацетилацетоном;

E_e — оптическая плотность фильтрата (изначально окрашенного);

V_o — объем элюата (стандартные условия: 50 см^3);

V_f — объем раствора, полученного после реакции в 7.2.3, (стандартные условия: 10 см^3);

F — градиент кривой калибровки (отношение оптической плотности к концентрации раствора) (y/x), см^3/мкг;

m — масса навески кожи, г;

V_a — определенный объем фильтрата (стандартные условия: 5 см^3).

7.2.8 Определение степени извлечения

Отбирают пипеткой 2,5 см^3 фильтрата, полученного в 7.2.2 в каждую из двух мерных колб вместимостью 10 см^3 (6.1). Добавляют в одну мерную колбу объем стандартного раствора формальдегида для построения градуировочного графика (7.2.6) с точным содержанием формальдегида. В другую колбу добавляют раствор с приблизительной концентрацией формальдегида, какая была найдена в образце (см. пример ниже). Объем растворов доводят в обеих колбах до метки водой.

Если количество формальдегида в коже ниже 20 мг/кг, берут объем 5 см^3 фильтрата вместо 2,5 см^3.

Пример — Если в образце кожи количество формальдегида ниже 30 мг/кг, то отбирают 0,5 см^3 стандартного раствора формальдегида (7.2.6).

Берут конические колбы вместимостью на 25 см^3 (6.2). Добавляют 5 см^3 раствора 1 (5.2.2) и перемешивают в течение (30 ± 1) мин при температуре (40 ± 1) °С.

Охлаждают раствор в темном месте и измеряют оптическую плотность при 412 нм. Раствором сравнения является раствор, приготовленный из 5 мл моющего раствора (5.2.1) и 5 см^3 раствора 2 (5.2.3). Определяют оптическую плотность и обозначают как E_p. Оптическую плотность раствора с добавлением стандартного раствора формальдегида обозначают, как E_A.

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

$$R_R = \frac{(E_A - E_p)\,100}{E_{zu}},$$

где E_A — оптическая плотность раствора с известным содержанием формальдегида;

E_p — оптическая плотность анализируемого образца;

E_{zu} — оптическая плотность раствора для количества формальдегида, которое было добавлено (по градуировочному графику).

Если степень извлечения не находится в пределах 80 %—120 % , анализ необходимо повторить.

8 Обработка результатов

Содержание формальдегида вычисляют с точностью 0,1 мг/кг в пересчете на массу испытанной кожи.

Если результаты пересчитывают на абсолютно сухое вещество, необходимо определить коэффициент пересчета по формуле 100/(100 — *w*), где *w* — массовая доля влаги образца, определенная по ИСО 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:

- обозначение настоящего стандарта;
- тип, происхождение и обозначение проанализированного образца кожи и используемого метода осуществления выборки;
- применяемую аналитическую методику;
- результаты содержания формальдегида;
- любые отклонения от требований настоящего метода;
- дату проведения анализа;
- если результаты представлены в пересчете на абсолютно сухое вещество, то это необходимо указать.

Приложение А
(справочное)

Точность: надежность фотометрического метода

Значения, представленные в таблице А.1, получены в совместном испытании в 15 лабораториях на образцах кожи с неизвестным содержанием формальдегида.

Таблица А.1 — Надежность фотометрического метода

Образец кожи	Среднее содержание формальдегида, мг/кг	Повторяемость r, мг/кг	Воспроизводимость R, мг/кг	Степень извлечения, %
A	9,49	1,74	3,86	94
B	19,14	2,23	7,10	96
C	30,41	2,94	8,52	91

Приложение В
(справочное)

Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам

Таблица В.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 2418:2002	ГОСТ 938.0—75 Кожа. Правила приемки. Методы отбора проб
ИСО 3696:1987	*
ИСО 4044:2008	ГОСТ 938.0—75 Кожа. Правила приемки. Методы отбора проб
ИСО 4684:2005	*
ИСО 17226-1:1977	ГОСТ Р ИСО 17226-2—2008 Кожа. Определения содержания формальдегида. Часть 2. Фотометрический метод определения
* 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 675.06:006.354 ОКС 59.140.30 М11

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

Редактор *О.А. Стояновская*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 03.12.2009. Подписано в печать 15.12.2009. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,80. Тираж 163 экз. Зак. 865.

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