ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 17226-1— 2008

КОЖА

Определение содержания формальдегида

Часть 1

Метод жидкостной хроматографии

ISO 17226:2008
Leather — Chemical determination of formaldehyde content — Part 1: Method using colorimetric analysis
(IDT)

Издание официальное

БЗ 1—2009/580

Москва
Стандартинформ
2009

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. № 773-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 17226-1:2008 «Кожа. Химическое определение содержания формальдегида. Часть 1. Метод жидкостной хроматографии» («Leather. Chemical determination of formaldehyde content. Part 1: 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)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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, 2009

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 1
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 В (справочное) Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам 6

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОЖА

Определение содержания формальдегида
Часть 1
Метод жидкостной хроматографии

Leather. Chemical determination of formaldehyde content.
Part 1: Method using high performance liquid chromatography

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 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 ИСО 17226-2, два аналитических метода должны давать коррелирующие между собой результаты, но не обязательно абсолютно одинаковые. Поэтому, в случае их расхождения, применение метода ИСО 17226-2 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 17226-2:2008 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.

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.

Издание официальное

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

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

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 Определения формальдегида в коже методом HPLC

7.2.1 Отбор проб и подготовка образцов

Отбор образцов кож проводят по ИСО 2418. Если отбор образцов в соответствии с ИСО 2418 не представляется возможным (например, кожа от готовых изделий — обуви, одежды), то подробности от-

бора 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 (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.

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.

[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.

7.2.7 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 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:

- 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.

Т а б л и ц а 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 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 17226-2:2008	ГОСТ Р ИСО 17226-2—2008 Кожа. Определение 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, метод жидкостной хроматографии, содержание формальдегида, экстрагирование, градуировочный график, степень извлечения

Редактор *О.А. Стояновская*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 14.10.2009. Подписано в печать 29.10.2009. Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,70. Тираж 148 экз. Зак. 749.

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