

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



## 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 В ПЕРВЫЕ

*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

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 дегергентом (моющим средством) при температуре 40 °С. В злюют 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<sup>3</sup>, т. е. 12,68 г йода в 1 дм<sup>3</sup>.
- 5.1.3 Натрия гидроксид, раствор концентрации 2,0 моль/дм<sup>3</sup>.
- 5.1.4 Серная кислота, раствор концентрации 2,0 моль/дм<sup>3</sup>.
- 5.1.5 Натрия тиосульфат, раствор концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.
- 5.1.6 Крахмал, раствор 1 %, т. е. 1 г в 100 см<sup>3</sup>.

### 5.2 Реактивы для метода HPLC

- 5.2.1 Натрия додецилсульфонат (детергент), раствор 0,1 %, т. е. 1 г в 1000 см<sup>3</sup>.

5.2.2 Динитрофенилгидразин (ДНФГ), 0,3 г ДНФГ (2,4-динитрофенилгидрозин) растворяют в 100 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>.
- 6.2 Колбы конические, вместимостью 100 и 250 см<sup>3</sup>.
- 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 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<sup>3</sup> раствора формальдегида (5.1.1) переносят пипеткой в мерную колбу (6.1) вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, содержащую приблизительно 100 см<sup>3</sup> воды.

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

#### 7.1.2 Определение

Переносят пипеткой 10 см<sup>3</sup> исходного раствора в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> (6.2), добавляют 50 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> серной кислоты (5.1.4) при постоянном перемешивании. После добавления 2 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> воды. Концентрацию формальдегида в исходном растворе  $p_{FA}$ , мг/10 см<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

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

где  $V_0$  — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода в растворе без формальдегида, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода после реакции с формальдегидом, см<sup>3</sup>;

$c_1$  — концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм<sup>3</sup>;

$M_{FA}$  — 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 ( $2,0 \pm 0,1$ ) г помещают в соответствующий сосуд. В коническую колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  (6.2) переносят пипеткой  $50 \text{ см}^3$  раствора дегидрата (5.2.1) и нагревают его до  $40^\circ\text{C}$ . Затем в колбу переносят количественно навеску кожи и закрывают колбу стеклянной пробкой (см. 7.2.3). Перемешивают при температуре ( $40 \pm 0,5$ )  $^\circ\text{C}$  в течение ( $60 \pm 2$ ) мин. Тepлый раствор немедленно фильтруют в колбу через стеклянный фильтр (6.3) с применением вакуумного устройства. Фильтрат охлаждают до комнатной температуры  $18^\circ\text{C}$ — $26^\circ\text{C}$  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

$4 \text{ см}^3$  раствора ацетонитрила (5.2.3),  $5 \text{ см}^3$  фильтрата (7.2.2) и  $0,5 \text{ см}^3$  раствора ДНФГ (5.2.2) переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью  $10 \text{ см}^3$  (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:  $1,0 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

Подвижная фаза: ацетонитрил /вода, 60:40.

Колонка разделительная: с сорбентом C18, с обращенно-фазовым вариантом и с предколонкой (1 см, RP18).

УФ-длина волн обнаружения: 360 нм.

Объем пробы:  $20 \text{ мкдм}^3$ .

Причина — Колонка Merck 100, CH 18.2 является примером наиболее подходящей и коммерчески доступной разделительной колонки<sup>1)</sup>.

### 7.2.5 Построение градуировочного графика

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

В каждую из шести мерных колб вместимостью  $10 \text{ см}^3$  (6.1) переносят  $4 \text{ см}^3$  ацетонитрила (5.2.3), затем добавляют в них  $0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0$  и  $5,0 \text{ см}^3$  стандартного раствора. Сразу после внесения раствора формальдегида (5.1.1) содержимое каждой колбы перемешивают и добавляют по  $0,5 \text{ см}^3$  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  $10 \text{ см}^3$ .

### 7.2.6 Определение содержания формальдегида в образце кожи

Концентрацию формальдегида в образце  $w_F$ ,  $\text{мг}/\text{кг}$ , округленную до  $0,01 \text{ мг}/\text{кг}$ , вычисляют по формуле

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

где  $p_S$  — концентрация формальдегида, полученная по градуировочному графику,  $\text{мкг}/10 \text{ см}^3$ ;

$F$  — фактор разбавления,  $\text{см}^3$ ;

$m$  — масса навески кожи, г.

<sup>1)</sup> 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<sup>3</sup> ацетонитрила (5.2.3) переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 10 см (6.1) и добавляют 2,5 см<sup>3</sup> 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  $\rho_{S2}$  аналогично 7.2.3. Результаты определения отражают в протоколе испытаний.

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

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

где  $\rho_{S2}$  — концентрация формальдегида, полученная по градуировочному графику, мкг/10 см<sup>3</sup>;

$\rho_S$  — концентрация формальдегида в анализируемом образце, мкг/10 см<sup>3</sup>;

$\rho_{FA1}$  — известное содержание формальдегида, мкг/10 см<sup>3</sup>.

## 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.

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 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

M11

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<sup>1/2</sup>. 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.  
[www.gostinfo.ru](http://www.gostinfo.ru) [info@gostinfo.ru](mailto:info@gostinfo.ru)

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ

Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6