

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ ISO
17226-2—
2011

КОЖА

Определение содержания формальдегида

Часть 2

Фотометрический метод определения

(ISO 17226-2:2008, IDT)

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2014

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 4

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

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	Армстандарт
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Грузия	GE	Грузстандарт
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт России
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Узгосстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 декабря 2011 г. № 1522-ст ГОСТ ISO 17226-2—2011 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2012 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 17226-2:2008 Leather — Chemical determination of formaldehyde content — Part 2: Method using colorimetric analysis (Кожа. Химическое определение содержания формальдегида. Часть 2. Фотометрический 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 17226-2—2008

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты» (по состоянию на 1 января текущего года), 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

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 ДА (справочное) Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам.	7

КОЖА

Определение содержания формальдегида

Часть 2

Фотометрический метод определения

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

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 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 ISO 17226-1 два аналитических метода должны давать коррелирующие между собой результаты, но не обязательно абсолютно одинаковые. Поэтому, в случае их расхождения, применение метода ISO 17226-1 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 17226-1:1977 Leather. Chemical determination of formaldehyde content. Part 1: Method using high performance liquid chromatography (Кожа. Определение содержания формальдегида. Часть 1. 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-диа-

цетил-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.

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/дм³, т. е. 12,68 г йода в дм³.
- 5.1.3 Натрия гидроксид, раствор концентрации 2,0 моль/дм³.
- 5.1.4 Серная кислота, раствор концентрации 2,0 моль/дм³.
- 5.1.5 Натрия тиосульфат, раствор концентрации 0,1 моль/дм³.
- 5.1.6 Крахмал, раствор 1 %, т. е. 1 г в 100 см³ воды.

5.2 Реактивы для фотометрического метода

- 5.2.1 Натрия додецилсульфонат (детергент), раствор 0,1 %, т. е. 1 г в 1000 см³ воды.
- 5.2.2 Раствор 1: 150 г ацетата аммония + 3 см³ ледяной уксусной кислоты, 2 см³ ацетилаcetона (пентан-2,4-дион, CAS 123-54-6) в 1000 см³ 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 см³ ледяной уксусной кислоты в 1000 см³ воды.
- 5.2.4 Димедона раствор, 5 г димедона (CAS 126-81-8) или метон (5,5'-деметил-1,3-циклогександион) в 1000 см³ 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 100 см³.
- 6.2 Колбы конические вместимостью 25, 100 и 250 см³.
- 6.3 Стекланный фильтр GF8 (или стекланный фильтр G3 диаметром от 70 до 100 мм).
- 6.4 Баня водяная, поддерживающая температуру (40,0 ± 0,5) °C, соединенная с колбой для встряхивания или мешалкой.
- 6.5 Термометр с ценой деления 0,1 °C и диапазоном от 20 °C до 50 °C.
- 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 см³ раствора формальдегида (5.1.1) пипеткой переносят в мерную колбу (6.1) вместимостью 1000 см³, содержащую приблизительно 100 см³ воды. Затем доводят до метки водой и перемешивают. Этот раствор является исходным раствором формальдегида.

7.1.2 Определение

Переносят пипеткой 10 см³ исходного раствора в коническую колбу вместимостью 250 см³ (6.2), добавляют 50 см³ 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 °C — 26 °C и добавляют 15 см³ серной кислоты (5.1.4) при постоянном перемешивании. После добавления 2 см³ 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 см³ воды.

Концентрацию формальдегида в исходном растворе $\rho_{\text{ФА}}$ = мг/10 см³, вычисляют по формуле

$$\rho_{\text{ФА}} = \frac{(V_0 - V_1)c_1M_{\text{ФА}}}{2},$$

где V_0 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода в растворе без формальдегида, см³;

V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода после реакции с формальдегидом, см³;

c_1 — концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/дм³;

$M_{\text{ФА}}$ — 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 ISO 2418. Если отбор образцов по ISO 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 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 ($2,0 \pm 0,1$) г помещают в соответствующий сосуд. В коническую колбу вместимостью 100 см³ переносят пипеткой 50 см³ 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 ($40 \pm 0,5$) °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 см³ фильтрата, полученного по 7.2.2, пипеткой переносят в коническую колбу вместимостью 25 см³ (6.2) и добавляют 5 см³ 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 см³ раствора детергента (5.2.1) с 5 см³ раствора 1 (5.2.2). Измеренную оптическую плотность обозначают как E_p .

Если фильтрат (7.2.2) окрашен, то пипеткой переносят 5 см³ фильтрата (7.2.2) в коническую колбу вместимостью 25 см³ (6.2) и добавляют 5 см³ 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 см³ и доводят водой до 5 см³.

Например, содержание формальдегида — приблизительно 500 мг/кг.

В этом случае переносят пипеткой 0,5 см³ фильтрата (7.2.2) в коническую колбу вместимостью 25 см³ (6.2), добавляя 4,5 см³ воды. Затем проводят определение, как описано в 7.2.3.1.

7.2.4 Проверка реактивов на отсутствие формальдегида

Измеряют оптическую плотность смеси 5 см³ моющего раствора (5.2.1) + 5 см³ раствора 1 (5.2.2) относительно смеси 5 см³ моющего раствора (5.2.1) + 5 см³ 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 см³ фильтрата (7.2.2) смешивают с 1 см³ раствора димедона (5.2.4), нагревают при температуре (40 ± 1) °С в течение 10 мин. Добавляют 5 см³ 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 см³ 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 ISO 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 см³ раствора формальдегида (7.1.1) пипеткой вводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ (6.1), содержащую 100 см³ воды. Перемешивают, доводят до метки водой и снова перемешивают. Полученный раствор является стандартным раствором для построения градуировочного графика. Он содержит 6 мкг/см³ формальдегида.

Раствор пипетками вместимостью 3, 5, 10, 15, 20 и 25 см³ отбирают в разные мерные колбы вместимостью 50 см³ (6.1) и доводят до метки водой. Эти растворы имеют концентрации формальдегида в диапазоне 0,4—3,0 мкг/см³. 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 см³ каждого раствора и переносят в конические колбы вместимостью 25 см³ (6.2), в которых находится 5 см³ 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 см³ раствора 1 (5.2.2) с 5 см³ воды.

До проведения измерений спектрофотометр (6.7) устанавливают на нулевую отметку по раствору 5 см³ раствора 1 (5.2.2) с 5 см³ 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

$$w_p = \frac{(E_p + E_e)V_0V_f}{FmV_a},$$

где E_p — оптическая плотность фильтрата после реакции с ацетилацетоном;

E_e — оптическая плотность фильтрата (изначально окрашенного);

V_0 — объем элюата (стандартные условия: 50 см³);

V_f — объем раствора, полученного после реакции в 7.2.3 (стандартные условия: 10 см³);

F — градиент кривой калибровки (отношение оптической плотности к концентрации раствора) (y/x), см³/мкг;

m — масса навески кожи, г;

V_a — определенный объем фильтрата (стандартные условия: 5 см³).

7.2.8 Определение степени извлечения

Отбирают пипеткой 2,5 см³ фильтрата, полученного в 7.2.2 в каждую из двух мерных колб вместимостью 10 см³ (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 см³ фильтрата вместо 2,5 см³.

Пример — Если в образце кожи количество формальдегида ниже 30 мг/кг, то отбирают 0,5 см³ стандартного раствора формальдегида (7.2.6).

Берут конические колбы вместимостью на 25 см³ (6.2). Добавляют 5 см³ 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 см³ 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 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:

- 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.

Т а б л и ц а А.1 — Надежность фотометрического метода

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

**Приложение ДА
(справочное)**

**Сведения о соответствии межгосударственных стандартов
ссылочным международным стандартам**

Т а б л и ц а 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 17226-1:2008 Кожа. Определение содержания формальдегида. Часть 1. Фотометрический метод определения	IDT	ГОСТ ISO 17226-1—2008 Кожа. Определение содержания формальдегида. Часть 1. Метод жидкостной хроматографии
* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует.		

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

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

Сдано в набор 03.03.2014. Подписано в печать 18.03.2014. Формат 60×84 $\frac{1}{8}$. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,12. Тираж 63 экз. Зак. 450.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru