

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

## 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

III

## 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 |

## 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

1

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<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.

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 Стекловолоконный 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  $\rho_{FA}$ , мг/10 см<sup>3</sup>, 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<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>;

$M_{\text{ФА}}$  — 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 ( $2,0 \pm 0,1$ ) г помещают в соответствующий сосуд. В коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> (6.2) переносят пипеткой 50 см<sup>3</sup> 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 ( $40 \pm 0,5$ ) °С в течение ( $60 \pm 2$ ) 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<sup>3</sup> раствора ацетонитрила (5.2.3), 5 см<sup>3</sup> фильтрата (7.2.2) и 0,5 см<sup>3</sup> раствора ДНФГ (5.2.2) переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 10 см<sup>3</sup> (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<sup>3</sup>/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<sup>3</sup>.

Примечание — Колонка Merck 100, CN 18,2 является примером наиболее подходящей и коммерчески доступной разделительной колонки<sup>1</sup>.

### 7.2.5 Построение градуировочного графика

0,5 см<sup>3</sup> исходного раствора формальдегида, полученного по 7.1.1 с точно известной концентрацией, переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> (6.1), содержащую 100 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>.

В каждую из шести мерных колб вместимостью 10 см<sup>3</sup> (6.1) переносят 4 см<sup>3</sup> ацетонитрила (5.2.3), затем добавляют в них 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора. Сразу после внесения раствора формальдегида (5.1.1) содержимое каждой колбы перемешивают и добавляют по 0,5 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Merck 100, CN 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  $\rho_S$  — концентрация формальдегида, полученная по градуировочному графику, мкг/10 см<sup>3</sup>;

$F$  — фактор разбавления, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески кожи, г.

**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:

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

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>;

$P_{FA1}$  — 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 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 г, мг/кг | Воспроизводимость R, мг/кг | Степень извлечения, % |
|--------------|---|------------------------|----------------------------|-----------------------|
| А            | 7,65                                    | 1,27                   | 3,13                       | 94                    |
| В            | 17,69                                   | 3,82                   | 7,97                       | 96                    |
| С            | 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

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 17226-2:2008 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  $\frac{1}{8}$ . Гарнитура Ариал.  
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,75. Тираж 58 экз. Зак. 442.

---

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.  
[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.