



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
56603—
2015/
ISO/TS 16186:
2012

ОБУВЬ

**Критические вещества, потенциально
присутствующие в обуви и ее деталях.
Метод испытания для количественного определения
содержания диметилфумарата в обувных
материалах**

(ISO/TS 16186:2012,
Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear
components — Test method to quantitatively determine dimethyl fumarate (DMFU)
in footwear materials,
IDT)

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2016

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 412 «Текстиль», Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт сертификации» (ОАО «ВНИИС») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык международного документа, 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 5 октября 2015 г. № 1448-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному документу ИСО/ТУ 16186:2012 «Обувь. Критические вещества, потенциально присутствующие в обуви и ее деталях. Метод испытания для количественного определения содержания диметилфумарата в обувных материалах» (ISO/TS 16186:2012 «Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components — Test method to quantitatively determine dimethyl fumarate (DMFU) in footwear materials», IDT).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного документа для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5 (пункт 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «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 (www.gost.ru)

© Стандартинформ, 2016

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 Нормативные ссылки	1
3 Сущность метода	1
4 Реактивы	2
5 Оборудование	2
6 Отбор проб	2
7 Процедуры	3
8 Определение с помощью ГХ/МС	4
9 Протокол испытания	4
Приложение А (справочное) Примеры	5
Приложение В (справочное) Надежность метода	6
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации	7

ОБУВЬ

Критические вещества, потенциально присутствующие в обуви и ее деталях.

Метод испытания для количественного определения содержания
диметилфумарата в обувных материалах

Footwear. Critical substances potentially present in footwear and footwear components.
Test method to quantitatively determine dimethyl fumarate in footwear materials

Дата введения — 2016—09—01

1 Область применения

Настоящий стандарт представляет метод испытания для количественного определения содержания диметилфумарата в обувных материалах, сапе с влагопоглотителем и других аксессуарах.

Данный метод не применим к металлическим деталям. Материалы, к которым он применим, приведены в таблице 1 ИСО/ТО 16178.

Примечание — В Европе запрещено применение диметилфумарата в биоцидных средствах согласно Директиве 98/8/ЕС. В химической лаборатории это вещество необходимо использовать с осторожностью для того, чтобы избежать проблем со здоровьем. Недавнее решение Комиссии ЕС 2009/251/ЕС потребовало от государств-членов Евросоюза удалить с его рынка продукцию, содержащую биоцид диметилфумарата. Решение 2009/251/ЕС устанавливает предельную концентрацию диметилфумарата в продукции и ее компонентах, равную 0,1 мг/кг.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие международные стандарты:

ISO 4787:2010, Посуда стеклянная лабораторная мерная. Методы определения вместимости и пригодности (Laboratory glassware — Volumetric instruments — Methods for testing of capacity and for use)

ISO/TR 16178:2012, Обувь. Критические вещества, потенциально присутствующие в материалах обуви и деталях (Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components)

3 Сущность метода

Образец разрезают на мелкие кусочки и экстрагируют ацетоном в герметично закрытом сосуде в ультразвуковой ванне при определенной температуре. На этом этапе предлагают две разные методики в зависимости от вида испытуемого материала:

а) первую методику, без очистки и концентрирования экстрагированного раствора, используют для образцов материалов, дающих простую хроматограмму, например текстильных;

б) вторую методику, с очисткой и концентрированием экстракта, используют для образцов с комплексным матричным эффектом, например кожи.

4 Реактивы

4.1 Общие положения

Вещества, приведенные в таблице 1, применяют при определенной степени чистоты (не менее 99,5 %).

Т а б л и ц а 1 — Реактивы

№	Вещества	Номер по CAS ^{а)}
1	Диметилфумарат	624-49-7
2	Диметилмалеат	624-48-6
3	Диметилфумарат d2-DMFU	23057-98-9
4	Ацетон	67-64-1

^{а)} Международный CAS-номер присваивают химическим веществам американской организации Chemical Abstract Services. Этот уникальный номер не несет информации ни о чистоте вещества, ни о производителе.

4.2 Исходные и рабочие растворы

4.2.1 Исходный раствор внутреннего стандарта (1 г/л)

Берут навеску 10 мг диметилфумарата d2-DMFU в мерную колбу вместимостью 10 мл и заполняют ее до метки ацетоном. Переносят содержимое в сосуд из желтого стекла вместимостью 10 мл, с запорным краном из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и выдерживают при температуре 4 °С.

4.2.2 Рабочий раствор внутреннего стандарта в ацетоне (1 мг/л)

Готовят этот раствор посредством разбавления ацетоном исходного раствора внутреннего стандарта в соотношении 1:1000.

4.2.3 Исходный раствор (1 г/л)

Берут навеску 50 мг диметилфумарата и 50 мг диметилмалеата с точностью до 0,1 мг, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и заполняют до метки ацетоном.

4.2.4 Рабочий раствор диметилфумарата и диметилмалеата в ацетоне (1 мг/л)

Готовят этот раствор посредством разбавления исходного раствора ацетоном в соотношении 1:1000.

5 Оборудование

Используют обычное оборудование и лабораторную стеклянную посуду в соответствии с ИСО 4787, а также следующее:

- 5.1 Весы аналитические точностью не менее 0,1 мг.
- 5.2 Сосуд стеклянный, который можно герметично закрыть, 40 мл.
- 5.3 Ванна ультразвуковая с регулируемой температурой.
- 5.4 Фильтр мембранный из ПТФЭ с размером пор 0,45 мкм.
- 5.5 Сосуды для проб вместимостью 1 мл, с запорным краном из ПТФЭ.
- 5.6 Газовая хроматография с масс-спектрометрией (ГХ/МС).

Возможно использовать другое оснащение при условии, что оно продемонстрирует получение, по крайней мере, такой же эффективности анализа.

6 Отбор проб

В обуви необходимо испытать верх, подкладку и стельки в комплекте.

Проба должна представлять собой один вид материала (кожу, текстильный материал или полимер).

Разрезают однородные пробы текстильного материала, кожи или полимера на кусочки с длиной кромки 0,5 см. Просушенные пробы можно использовать без дополнительной обработки.

7 Процедуры

7.1 Стандартный метод

7.1.1 Экстракция

Взвешивают 1000 г пробы и помещают в стеклянный сосуд вместимостью 40 мл (см. 5.2), добавляют 1 мл раствора внутреннего стандарта (см. 4.2.2) и 9 мл ацетона, затем плотно закрывают сосуд. Экстрагируют пробу при температуре 60 °С в течение 1 ч в ультразвуковой ванне. После охлаждения до комнатной температуры фильтруют этот раствор (если необходимо) через мембранный фильтр из ПТФЭ (см. 5.4). Переносят аликвотное количество экстракта в сосуд для ГХ/МС и закрывают его крышкой из ПТФЭ.

7.1.2 Калибровочные растворы диметилфумарата и диметилмалеата

Готовят рабочий раствор (1 мкг/мл) посредством разбавления исходного раствора диметилфумарата и диметилмалеата (см. 4.2.3) в соотношении 1:1000. Из этого раствора готовят смешанные стандартные растворы диметилфумарата и диметилмалеата концентрациями 0,005, 0,01, 0,05 и 0,1 мкг/мл и раствор внутреннего стандарта концентрацией 0,1 мкг/мл.

Для этой цели необходимо 5, 10, 50 и 100 мкл рабочего раствора диметилфумарата и диметилмалеата (см. 4.2.4) и 100 мкл рабочего раствора внутреннего стандарта в ацетоне (см. 4.2.2) в сосудах для проб довести до 1000 мкл ацетоном.

С помощью этой процедуры концентрация, соответствующая максимальному регламентируемому уровню 0,1 мг/кг, составит 10 частей на миллиард.

7.2 Метод для сложной матрицы

7.2.1 Экстракция

Взвешивают 1000 г пробы и помещают в стеклянный сосуд вместимостью 40 мл (см. 5.2). Добавляют 100 мкл раствора внутреннего стандарта (см. 4.2.2) и 9,9 мл ацетона, затем герметично закрывают сосуд. Экстрагируют пробу при температуре 60 °С в течение 1 ч в ультразвуковой ванне.

7.2.2 Этапы очистки

Переносят 5 мл экстракта в коническую пробирку и уменьшают примерно до 0,2 мл в слабой струе азота.

Восстанавливают объем экстракта до 1 мл *n*-гексаном.

Очищают экстракт на картридже (патронном фильтре) Florisil (2 г/6 мл) следующим образом.

а) Кондиционирование

6 мл *n*-гексана.

Добавляют раствор пробы в картридж.

б) Промывание

2 мл *n*-гексана.

2 мл смеси «*n*-гексан-ацетон», в объемных долях 80/20.

Эти две фракции отбрасывают.

а) Элюирование

4 мл смеси «*n*-гексан-ацетон», в объемных долях 80/20.

Экстракт уменьшают до 0,5 мл в слабой струе азота, фильтруют (при необходимости) через мембранный фильтр из ПТФЭ и переносят в сосуд для ГХ/МС.

7.2.3 Калибровочные растворы диметилфумарата и диметилмалеата

В таблице 2 показан метод, который используют для приготовления калибровочных растворов диметилфумарата и диметилмалеата.

Т а б л и ц а 2 — Калибровочные растворы диметилфумарата и диметилмалеата

Стандартный раствор	L1	L2	L3	L4	L5
Объем рабочего раствора диметилфумарата и диметилмалеата в ацетоне (см. 4.2.4)	50 мкл	100 мкл	150 мкл	200 мкл	250 мкл
Объем рабочего раствора внутреннего стандарта в ацетоне (см. 4.2.2)	100 мкл	100 мкл	100 мкл	100 мкл	100 мкл
Объем ацетона (объем ацетона, требуемый для приготовления в общей сложности 1 мл)	850 мкл	800 мкл	750 мкл	700 мкл	650 мкл
Концентрация диметилфумарата и диметилмалеата	50 мкг/л	100 мкг/л	150 мкг/л	200 мкг/л	250 мкг/л
Концентрация внутреннего стандарта в соответствующем стандартном растворе	100 мкг/л	100 мкг/л	100 мкг/л	100 мкг/л	100 мкг/л

С помощью этой процедуры концентрация, соответствующая максимальному регламентируемому уровню 0,1 мг/кг, составит 100 частей на миллиард.

8 Определение с помощью ГХ/МС

8.1 Метод измерения

Кроме метода, приведенного в настоящем стандарте, допускается применять другие подтвержденные методы испытаний при условии возможности получения сопоставимых прецизионности и предела обнаружения метода (см. 8.3 и 8.4).

Другим требованием является адекватное разделение диметилфумарата и диметилмалеата для того, чтобы избежать получения ложных положительных результатов по диметилмалеату.

Примеры приведены в приложении А.

8.2 Прецизионность

На основе результатов межлабораторных испытаний, в которых приняли участие 11 лабораторий (см. приложение В), весь анализ, включая подготовку проб и определение методом ГХ/МС, имел повторяемость (VK), равную 10 % для диапазона концентраций от 0,7 до 0,8 мг/кг (влагопоглотителя, кожи и текстильных материалов).

8.3 Предел обнаружения

Предел обнаружения должен быть меньше, чем предельно допустимая концентрация 0,1 мг/кг. Его можно понизить концентрацией раствора пробы или уменьшением объема экстракта.

9 Протокол испытания

Протокол испытания должен включать, по крайней мере, следующее:

- a) ссылка на настоящий стандарт;
- b) все детали, необходимые для полной идентификации испытуемой пробы;
- c) используемая методика (стандартная или сложная матрица);
- d) определение экстрагированного диметилфумарата;
- e) любое отклонение от установленной процедуры, в т. ч. согласованное.

Приложение А (справочное)

Примеры

А.1 Метод измерения. Пример 1

А.1.1 Параметры измерения

Колонка:	35 % фенил — 65 % диметил полисилоксан, 15 м × 0,25 мм × 0,5 мкм.
Газ-носитель:	Гелий; скорость потока: 1 мл/мин; режим «без деления потока».
Температурная программа:	100 °С в течение 1,5 мин. До 180 °С со скоростью нагрева 40 °С/мин. До 300 °С со скоростью нагрева 50 °С/мин. Изотермический режим: 2,5 мин.
Температура инжектора:	250 °С.
Температура линии переноса:	280 °С.
Объем вводимой пробы:	1 мкл.
МС-обнаружение:	СИМ (спектральный идентификационный метод) — сигналов m/z , см. таблицу А.1.

А.1.2 Калибровка и расчет

Т а б л и ц а А.1 — Время удерживания и отношения сигналов m/z

№	Вещество	Время удерживания	m/z
1	Диметилфумарат	2,27	113/59/85
2	d2-DMFU	2,27	115
3	Диметилмалеат	2,50	113/59/85

Измерения выполняют в соответствии с разделом 8, а данные используют для количественного анализа.

Калибровочную кривую строят с использованием сигналов МС от основной массы, 113, при различных концентрациях стандартов.

Количественный анализ выполняют относительно внутреннего стандарта.

Идентификацию различных целевых соединений осуществляют путем сравнения полученных значений времени удерживания и массы со значениями контрольных веществ.

А.2 Метод измерения. Пример 2

Диметилфумарат анализируют методом ГХ/МС на одном квадруполе в режиме одновременной спектральной идентификации/сканирования (способ SIM/SCAN).

Колонка:	DB-35MS (или эквивалент 35 % фенил-65 % диметил полисилоксан), 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм.
Газ-носитель:	Гелий.
Температурная программа:	50 °С в течение 2 мин. До 110 °С со скоростью нагрева 6 °С/мин. До 310 °С со скоростью нагрева 30 °С/мин. Изотермический режим: 4 мин.
Температура инжектора:	250 °С в режиме «с делением потока» при объеме ввода 1 мкл.
Линия переноса:	280 °С.
Объем вводимой пробы:	1 мкл.
МС-обнаружение:	СИМ (спектральный идентификационный метод) — сигналов m/z , см. таблицу А.1.

Масс-спектрометр на одном квадруполе работает в режиме одновременной спектральной идентификации/сканирования (способ SIM/SCAN).

Диапазон масс SCAN включает от 50 до 160 атомных единиц массы (а. е. м).

Для режима спектральной идентификации фокусируются на ионах (см. таблицу А.2).

Т а б л и ц а А.2 — Ионы-квантификаторы

Соединение	Ион
Диметилфумарат	113 (квантификатор)
	85 (квалификатор)
α2-DMFU	115 (квантификатор)
Диметилмалеат	113 (квантификатор)
	85 (квалификатор)

Приложение В (справочное)

Надежность метода

Следующие данные были получены в 11 лабораториях при сравнительном межлабораторном исследовании.

Т а б л и ц а В.1 — Результаты межлабораторного исследования

Параметр	Кожа	Текстильные материалы	Окись кремния	Клей
Количество участвующих лабораторий	11	11	11	11
Число выбросов	0	0	1	0
Количество лабораторий после исключения выбросов	11	11	10	11
Среднее значение $\bar{x}$, мг/кг	0,69	0,66	0,83	0,52
VK повторяемости VK_r , %	10	11	9	14
VK воспроизводимости VK_R , %	26	34	18	21

Следующие данные были получены группой лабораторий во втором сравнительном межлабораторном исследовании.

Т а б л и ц а В.2 — Результаты межлабораторного исследования

Параметр	Кожа	Текстильные материалы
Количество участвующих лабораторий	28	29
Число выбросов	0	1
Количество лабораторий после исключения выбросов	28	28
Среднее значение $\bar{x}$, мг/кг	1,49	26,9
Стандартное отклонение	0,72	6,91

Приложение ДА
(справочное)

**Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов
национальным стандартам Российской Федерации**

Т а б л и ц а ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта и документа	Степень соответствия	Обозначение и наименование национального стандарта
ISO 4787:2010	—	*
ISO/TR 16178:2012	—	*
* 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 685.34.01:006.354

ОКС 61.060

Ключевые слова: обувь, критические вещества, содержание, диметилфумарат, количество, определение, метод, проба, процедура, раствор, экстракция, измерение, результат, протокол

Редактор Л.С. Зимилова
Технический редактор В.Н. Прусакова
Корректор М.В. Бучная
Компьютерная верстка И.А. Налейкиной

Сдано в набор 16.11.2015. Подписано в печать 08.02.2016. Формат 60 × 84 $\frac{1}{8}$. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,05. Тираж 42 экз. Зак. 3844.

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