
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
ИСО 17070—
2017

КОЖА

Химические испытания.

**Метод определения содержания пентахлорфенола
и изомеров тетрахлорфенола, трихлорфенола,
дихлорфенола и монохлорфенола**

(ISO 17070:2015,

Leather — Chemical tests — Determination of tetrachlorophenol-, trichlorophenol-,
dichlorophenol-, monochlorophenol-isomers and pentachlorophenol content,
IDT)

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2017

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт сертификации» (АО «ВНИИС») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 412 «Продукция текстильной и легкой промышленности»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 9 августа 2017 г. № 841-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 17070:2015 «Кожа. Химические испытания. Определение содержания пентахлорфенола и изомеров тетрахлорфенола, трихлорфенола, дихлорфенола и монохлорфенола» (ISO 17070:2015 «Leather — Chemical tests — Determination of tetrachlorophenol-, trichlorophenol-, dichlorophenol-, monochlorophenol-isomers and pentachlorophenol content», IDT).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для увязки с наименованиями, принятыми в существующем комплексе национальных стандартов Российской Федерации.

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». 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, 2017

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 Аббревиатуры | 1 |
| 4 Сущность метода | 2 |
| 5 Аппаратура | 2 |
| 6 Реактивы | 2 |
| 7 Отбор проб и подготовка образцов | 3 |
| 8 Порядок проведения испытания | 3 |
| 9 Обработка результатов | 4 |
| 10 Протокол испытания | 4 |
| Приложение А (справочное) Хроматографический анализ | 5 |
| Приложение В (справочное) Надежность метода | 6 |
| Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным и межгосударственным стандартам | 7 |

КОЖА

Химические испытания.

Метод определения содержания пентахлорфенола и изомеров тетрахлорфенола, трихлорфенола, дихлорфенола и монохлорфенола

Leather. Chemical tests. Method for determination of tetrachlorophenol-, trichlorophenol-, dichlorophenol-, monochlorophenol-isomers and pentachlorophenol content

Дата введения — 2018—06—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания пентахлорфенола и изомеров тетрахлорфенола, трихлорфенола, дихлорфенола и монохлорфенола, их солей и эфиров в коже.

П р и м е ч а н и е — С помощью данного метода можно также определять изомеры бромфенола.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты. Для недатированных ссылок применяют самые последние издания, включая любые изменения и поправки.

ISO 2418, Leather — Chemical, physical and mechanical and fastness tests — Sampling location (Кожа. Химические, физические и механические испытания и испытания на прочность. Определение местоположения образца)

ISO 3696, Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний)

ISO 4044, Leather — Chemical tests — Preparation of chemical test samples (Кожа. Химические испытания. Подготовка образцов для химических испытаний)

ISO 4684, Leather — Chemical tests — Determination of volatile matter (Кожа. Химические испытания. Определение летучего вещества)

3 Аббревиатуры

В настоящем стандарте для обозначения хлорированных фенолов используются следующие аббревиатуры:

CP — хлорированные фенолы (ХФ);

DiCP — дихлорфенол (ДиХФ);

MoCP — монохлорфенол (МоХФ);

PCP — пентахлорфенол (ПХФ);

TCG — тетрахлоргваякол (тетрахлор-о-метоксифенол) (ТХГ);

TeCP — тетрахлорфенол (ТеХФ);

TriCP — трихлорфенол (ТриХФ).

4 Сущность метода

Сначала образец кожи подвергают перегонке водяным паром.

После экстракции в *n*-гексане ХФ ацетируют уксусным ангидридом и анализируют хлорированные фенолацетаты методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата (ДЭЗ) или масс-селективным (МС) детектором. Количественное определение проводят с помощью внешнего стандарта и вводят поправку с помощью внутреннего стандарта.

5 Аппаратура

- 5.1 Газовый хроматограф (ГХ) с ДЭЗ или МС.
- 5.2 Аналитические весы с точностью взвешивания до 0,1 мг.
- 5.3 Подходящий паровой дистиллятор.
- 5.4 Аппарат для встряхивания, обеспечивающий не менее 200 циклов в минуту.
- 5.5 Мерные колбы вместимостью 50 и 500 см³.
- 5.6 Колба (коническая) Эрленмейера вместимостью 100 см³.
- 5.7 Делительная воронка вместимостью 250 см³ или подходящая емкость, позволяющая отделить органическую фазу от водной и которую можно герметизировать для энергичного встряхивания.
- 5.8 Пипетки Пастера, градуированные пипетки, подходящие автоматические пипетки.
- 5.9 Сетка с бумажным фильтром марки 4, диаметром 125 мм.

6 Реактивы

Если нет иных указаний, следует использовать реактивы аналитической чистоты. Вода должна быть дистиллированной или ионизованной, класса 3 по ИСО 3696.

6.1 Смесь хлорированных фенолов

Смесь хлорированных фенолов, содержащая следующие изомеры в концентрации 100 мкг/см³ в ацетоне.

| | |
|------------------------|--------------------------------------|
| 2-хлорфенол | Номер по CAS ¹⁾ : 95–57–8 |
| 3-хлорфенол | Номер по CAS: 108–43–0 |
| 4-хлорфенол | Номер по CAS: 106–48–9 |
| 2,3-дихлорфенол | Номер по CAS: 576–24–9 |
| 2,4-дихлорфенол | Номер по CAS: 120–83–2 |
| 2,5-дихлорфенол | Номер по CAS: 583–78–8 |
| 2,6-дихлорфенол | Номер по CAS: 87–65–0 |
| 3,4-дихлорфенол | Номер по CAS: 95–77–2 |
| 3,5-дихлорфенол | Номер по CAS: 591–35–5 |
| 2,3,4-трихлорфенол | Номер по CAS: 15950–66–0 |
| 2,3,5-трихлорфенол | Номер по CAS: 933–78–8 |
| 2,3,6-трихлорфенол | Номер по CAS: 933–75–5 |
| 2,4,5-трихлорфенол | Номер по CAS: 95–95–4 |
| 2,4,6-трихлорфенол | Номер по CAS: 88–06–2 |
| 3,4,5-трихлорфенол | Номер по CAS: 609–19–8 |
| 2,3,4,5-тетрахлорфенол | Номер по CAS: 4901–51–3 |
| 2,3,4,6-тетрахлорфенол | Номер по CAS: 58–90–2 |
| 2,3,5,6-тетрахлорфенол | Номер по CAS: 935–95–5 |
| Пентахлорфенол | Номер по CAS: 87–86–5 |

Примечание — Такие смеси хлорированных фенолов можно получить у поставщиков химических веществ для лабораторий.

6.2 ТХГ, концентрация 100 мкг/см³ в ацетоне (внутренний стандарт), точка кипения от 118 °С до 119 °С.

6.3 Серная кислота, 1 моль/дм³.

6.4 *n*-Гексан, для анализа остатка.

¹⁾ CAS — Реестр химических соединений Американского химического общества.

- 6.5 Карбонат калия, K_2CO_3 .
- 6.6 Уксусный ангидрид, $C_4H_6O_3$.
- 6.7 Безводный сульфат натрия.
- 6.8 Дистиллированная вода класса 3 по ИСО 3696.
- 6.9 Триэтиламин.
- 6.10 Ацетон.

7 Отбор проб и подготовка образцов

По возможности отбор проб проводят по ИСО 2418 и измельчают по ИСО 4044. Если отбор проб по ИСО 2418 невозможен (например, кожу берут из готовых изделий, подобных обуви или одежде), подробности порядка отбора проб должны быть приведены в протоколе испытаний.

8 Порядок проведения испытания

8.1 Перегонка водяным паром

Взвешивают примерно 1,0 г пробы кожи и помещают в дистиллятор (5.3). Добавляют 20 см³ серной кислоты (6.3) концентрацией 1 моль/дм³ и 100 мм³ исходного раствора ТХГ (6.2). Подвергают содержимое дистиллятора перегонке водяным паром на подходящем паровом дистилляторе. Используют мерную колбу вместимостью 500 см³ (5.5), содержащую 5 г K_2CO_3 (6.5), для сбора дистиллята.

Перегоняют примерно 450 см³. Доводят до объема 500 см³ дистиллированной водой (6.8).

В случае бурного пенообразования следует уменьшить подвод тепла.

8.2 Экстракция «жидкость-жидкость» и ацелирование

8.2.1 Переносят 100 см³ дистиллята, полученного в 8.1, в делительную воронку вместимостью 250 см³ (5.7).

8.2.2 Добавляют 20 см³ *n*-гексана (6.4), 0,5 см³ триэтиламина (6.9) и 1,5 см³ уксусного ангидрида (6.6) в раствор и встряхивают в течение 30 мин на механическом аппарате (5.4) со скоростью не менее 200 встряхиваний в минуту.

ВНИМАНИЕ! Этот этап необходимо осуществлять в хорошо вентилируемом помещении или вытяжном шкафу.

Примечание — Этап дериватизации проходит в две фазы и в значительной степени зависит от интенсивности встряхивания. Используют подходящее механическое устройство с высокой частотой встряхивания (не менее 200 циклов/мин). Не допускается встряхивать раствор вручную, поскольку это приводит к недостоверным результатам. Следует выполнить компенсацию давления, прежде чем закрепить делительную воронку (5.7) на механическом встряхивающем устройстве (5.4).

8.2.3 После разделения фаз переносят органический слой в коническую колбу (5.6) вместимостью 100 см³ и встряхивают водный слой в течение следующих 30 мин, добавив еще 20 см³ *n*-гексана.

8.2.4 Дегидратируют объединенные экстракты *n*-гексана добавлением безводного сульфата натрия (6.7) в колбу (5.6) и выдержкой приблизительно 10 мин.

8.2.5 Фильтруют (5.9) экстракт *n*-гексана количественно, промывая *n*-гексаном в мерную колбу вместимостью 50 см³ (5.5).

8.2.6 Доводят до объема 50 см³ *n*-гексаном.

8.2.7 Анализируют полученный раствор одним из методов газовой хроматографии (5.1).

8.3 Приготовление градуировочной смеси для ацелированных ХФ и ТХГ

8.3.1 Дериватизация смеси ХФ и стандарта ТХГ для определения степени возврата

Для расчета возврата готовят смесь стандартов ХФ/ТХГ аналогично пробе.

Отмеряют 100 мм³ раствора смеси ХФ (6.1) и 100 мм³ ТХГ (6.2) в сосуде для дистилляции вместе с 20 см³ серной кислоты (6.3). Данный раствор обрабатывают таким же образом, как пробу для анализа.

Степень возврата должна быть выше 90 %.

8.3.2 Смесь ХФ (внешний стандарт)

Ацелируют 20 мм³ раствора смеси ХФ (6.1) и 20 мм³ раствора ТХГ (6.2) в 30 см³ раствора K_2CO_3 концентрацией 0,1 моль/дм³ таким же образом, как пробу по 8.2.2—8.2.7, переносят органический слой в мерную колбу вместимостью 50 см³ (5.5) и доводят до объема *n*-гексаном.

Окончательная концентрация для ГХ составляет 0,04 мкг/см³ на соединение.

Данный стандарт используют для вычислений.

Примечание — Такая окончательная концентрация внешнего стандарта подходит для определения концентраций ХФ в коже не менее 5 мг/кг. В случае более низких концентраций ХФ в коже следует пропорционально уменьшить концентрацию внешнего стандарта.

8.4 Газовая хроматография (ГХ)

Можно использовать хроматографическое оборудование различных типов. Условия хроматографического анализа приведены в приложении А и являются примерами параметров, успешно используемых для подобного анализа. В приложении В приведены результаты по надежности данного метода.

9 Обработка результатов

Сравнивают площади отдельных пиков с площадями пиков стандарта, анализируемого одновременно с пробой, и проводят расчеты.

Концентрацию ХФ как массовую долю $w_{\text{ХФ}}$, мг/кг, пробы кожи рассчитывают по формуле

$$w_{\text{ХФ}} = \frac{A_{\text{ХФ-п}} \cdot c_{\text{ХФ-Ст}} \cdot A_{\text{ТХГ-Ст}} \cdot V \cdot \beta}{A_{\text{ХФ-Ст}} \cdot A_{\text{ТХГ-п}} \cdot m}, \quad (1)$$

где $A_{\text{ХФ-п}}$ — площадь пика пробы;

$A_{\text{ХФ-Ст}}$ — площадь пика стандарта ХФ;

$A_{\text{ТХГ-п}}$ — площадь пика внутреннего стандарта ТХГ в пробе;

$A_{\text{ТХГ-Ст}}$ — площадь пика внутреннего стандарта ТХГ во внешнем стандарте;

c — концентрация хлорированного фенола в градуировочном стандарте (8.3.2), мг/см³;

m — масса пробы, г;

V — конечный объем пробы, см³;

β — коэффициент разбавления.

Результаты на основе сухой массы рассчитывают по формуле

$$w_{\text{ХФ-сух}} = w_{\text{ХФ}} \cdot D, \quad (2)$$

где D — коэффициент для пересчета на сухое вещество, вычисляемый по формуле

$$D = 100/(100 - w), \quad (3)$$

где w — летучее вещество, определенное по ИСО 4684.

10 Протокол испытания

Протокол испытания должен включать следующую информацию:

- а) ссылку на настоящий стандарт;
- б) тип, происхождение и обозначение испытуемой пробы кожи и использованный метод отбора проб;
- в) результат анализа для каждого ХФ, мг/кг, округленный до первого знака после запятой;
- д) все отклонения от настоящего метода;
- е) дату проведения испытания.

Приложение А
(справочное)

Хроматографический анализ

А.1 Предварительное замечание

Поскольку оснащенность приборами (5.1) в разных лабораториях отличается, общих инструкций по хроматографическому анализу предоставить невозможно. Нижеследующие условия являются примером успешно используемых для анализа параметров.

А.2 Газовая хроматография с детектором электронного захвата (ГХ-ДЭЗ)

Капиллярная колонка плавленный кварц, средняя полярность, например, 95 % диметил-5 % дифенилполисилоксан, длина 50 м; внутренний диаметр: 0,32 мм; толщина пленки: 0,25 мкм.
 Детектор/температура детектора ДЭЗ/280 °С.
 Система ввода пробы с разделением потока/без разделения потока 60 с.
 Вводимый объем пробы 2 мм³.
 Температура вводимой пробы 250 °С.
 Газ-носитель гелий.
 Вспомогательный газ аргон (95 %)/метан (5 %).
 Температурная программа 80 °С (1 мин), увеличение со скоростью 6 °С/мин до 280 °С (10 мин).

А.3 Газовая хроматография с масс-селективным детектором (ГХ-МСД)

Колонка 5 % фенилметилсилоксан, например, DB-5MS или равноценный, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм.
 Система ввода пробы без деления потока, время 2 мин.
 Вводимый объем пробы 2 мм³.
 Температура вводимой пробы 250 °С.
 Газ-носитель гелий, скорость потока 1,2 см³/мин.
 Температурная программа 60 °С, до 100 °С со скоростью 15 °С/мин, до 220 °С со скоростью 8 °С/мин, до 300 °С со скоростью 50 °С/мин, удерживают 1 мин.
 Условия МС. линия переноса: 300 °С, источник ионов: 230 °С, квадруполь: 150 °С, задержка растворителя: 4 мин.
 Детектирование МС. см. таблицу А.1.

Т а б л и ц а А.1 — Сигналы m/z (масса-заряд) от хлорированных фенолов и время SIM (мониторинг выбранных ионов) рассматриваемых групп

| № п/п | Класс вещества | m/z | Время SIM, мин |
|-------|---------------------------|-------------|----------------|
| 1 | МоХФ | 128/130 | 0—7,1 мин |
| 2 | ДиХФ | 162/164/166 | 7,1—9 мин |
| 3 | ТриХФ | 196/198/200 | 9—11,6 мин |
| 4 | ТеХФ | 230/232/234 | 11,6—13,8 мин |
| 5 | ПХФ | 264/266/268 | 13,8 мин—конец |
| 6 | ТХГ (внутренний стандарт) | 260/262/264 | 13,8 мин—конец |

Приложение В
(справочное)

Надежность метода

В.1 Предел количественного определения ПХФ

Для ПХФ приведенный ниже предел количественного определения возможен только в оптимальных условиях. Оптимальные условия в значительной степени зависят от используемого оборудования ГХ и от чувствительности детектора.

Предел количественного определения ПХФ составляет 0,1 мг/кг.

П р и м е ч а н и е — С использованием данного метода возможно определять пределы количественного анализа для других хлорированных фенолов, но следует отметить, что предел количественного анализа будет выше для хлорированных фенолов с меньшим содержанием хлора.

В.2 Результаты межлабораторного исследования по ПХФ

Метод, представленный в настоящем стандарте, проверен в межлабораторных испытаниях, проведенных на трех различных пробах кожи (А, В и С) с различным содержанием ПХФ. Результаты представлены в таблице В.1.

Возврат ПХФ от 96 % до 107 % (от 0,09 до 3 м. д.).

Возврат ПХФР-ацетат-стандарта 80 %.

Т а б л и ц а В.1 — Результаты межлабораторных испытаний для ПХФ, мг/к

| Кожа | Среднее | s_r | r | s_R | R |
|------|---------|-------|-----|-------|-----|
| А | 6,7 | 0,4 | 1,2 | 0,8 | 2,3 |
| В | 16,8 | 0,5 | 1,4 | 2,1 | 5,8 |
| С | 5,0 | 0,3 | 0,9 | 0,6 | 1,5 |

Обозначения:
 s_r — стандартное отклонение повторяемости;
 r — повторяемость;
 s_R — стандартное отклонение воспроизводимости;
 R — воспроизводимость.

**Приложение ДА
(справочное)**

**Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов
национальным и межгосударственным стандартам**

Т а б л и ц а ДА.1

| Обозначение ссылочного международного стандарта | Степень соответствия | Обозначение и наименование соответствующего национального, межгосударственного стандарта |
|---|----------------------|--|
| ISO 2418 | IDT | ГОСТ ISO 2418—2013 «Кожа. Химические, физические и механические испытания и испытания на устойчивость. Установление места отбора проб» |
| ISO 3696 | MOD | ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия» |
| ISO 4044 | IDT | ГОСТ ISO 4044—2014 «Кожа. Химические испытания. Подготовка образцов для химических испытаний» |
| ISO 4684 | IDT | ГОСТ ISO 4684—2015 «Кожа. Химические испытания. Метод определения содержания летучих веществ» |
| <p>П р и м е ч а н и е — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:</p> <ul style="list-style-type: none"> - IDT — идентичные стандарты; - MOD — модифицированные стандарты. | | |

Ключевые слова: кожа, химические испытания, пентахлорфенол, изомеры тетрахлорфенола, трихлорфенола, дихлорфенола и монохлорфенола, метод, определение, экстракция, жидкостная хроматография, проба, образец, процедура, результат, протокол

БЗ 8—2017/187

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 11.08.2017. Подписано в печать 15.08.2017. Формат 60 × 84 $\frac{1}{8}$. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,26. Тираж 24 экз. Зак. 1449.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru