

---

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

---



НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
СТАНДАРТ  
РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО  
16181—  
2015

---

## ОБУВЬ

**Критические вещества,  
потенциально присутствующие в обуви  
и ее деталях.  
Метод определения содержания фталатов  
в обувных материалах**

ISO 16181:2011  
Footwear — Critical substances potentially present in footwear  
and footwear components — Determination of phthalates in footwear materials  
(IDT)

Издание официальное



Москва  
Стандартинформ  
2015

## 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 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 19 июня 2015 г. № 752-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 16181:2011 «Обувь. Критические вещества, потенциально присутствующие в обуви и ее деталях. Определение содержания фталатов в обувных материалах» (ISO 16181:2011 «Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components — Determination of phthalates in footwear materials»).

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

### 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](http://www.gost.ru))*

© Стандартиформ, 2015

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

## ОБУВЬ

**Критические вещества, потенциально присутствующие в обуви и ее деталях.  
Метод определения содержания фталатов в обувных материалах**

Footwear. Critical substances potentially present in footwear and footwear components.  
Method for determination of phthalates in footwear materials

Дата введения — 2016—07—01

**МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ!** Лица, использующие настоящий стандарт, должны быть знакомы с обычной лабораторной практикой. Данный стандарт не претендует на разрешение всех проблем безопасности, какие могут возникнуть в связи с его использованием. Пользователь несет ответственность за выполнение установленных правил безопасности и охраны здоровья в целях обеспечения соответствия всем требованиям национального регулирования.

**ВНИМАНИЕ!** Необходимо, чтобы испытания, осуществляемые в соответствии с настоящим стандартом, проводились специально обученным персоналом.

## 1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод испытаний для определения наличия фталатных соединений. Данный метод применим ко всем типам обувных материалов.

**Примечание 1** — Данный метод испытаний может быть также использован для определения пластификаторов, отличных от подлежащих подтверждению, которые перечислены в 3.2.

**Примечание 2** — ИСО/ТР 16178 определяет, какие материалы подлежат этому испытанию.

## 2 Принцип

Цель метода состоит в экстракции фталатов из обувных материалов, таких как кожа, текстиль, материалы с покрытием и пр. Этот метод использует аппаратуру для экстракции со смесью «*n*-гексан-ацетон» в качестве растворителя.

Общее содержание фталатного пластификатора, экстрагируемого смесью «*n*-гексан-ацетон», рассчитывают по весу. Для идентификации и количественного определения отдельных фталатов используют детектирование с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС).

## 3 Аппаратура и реагенты

### 3.1 Аппаратура

- 3.1.1 Весы с разрешением 1 мг.
- 3.1.2 Колба 50 мл.
- 3.1.3 Охлаждаемый водой холодильник.
- 3.1.4 Искробезопасный нагревательный кожух/ водяная баня.
- 3.1.5 Ультразвуковая ванна.
- 3.1.6 Микроволновый экстрактор.
- 3.1.7 Паровая баня или ротационный испаритель.

3.1.8 Калиброванная мерная колба подходящего объема.

Избегают непосредственного контакта между образцами и лабораторной посудой и/или используемым оборудованием, чтобы минимизировать перекрестное загрязнение. Лабораторную посуду после мойки следует дополнительно прополоскать 0,1 моля азотной кислоты, а затем ацетоном, смесью ацетона с метанолом и/или циклогексаном. Сушат при температуре 110 °С в течение 1 ч.

**ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ** — Пары органических растворителей легко воспламеняемы, особенно при высокой температуре. Следует охлаждать лабораторную посуду перед использованием.

3.1.9 Газовый хроматограф с масс-селективным детектором (ГХ/МС).

### 3.2 Реагенты

Если не установлено другое, используют только реагенты признанной аналитической чистоты.

3.2.1 Вода, дистиллированная или эквивалентной чистоты.

3.2.2 *n*-гексан, CAS<sup>1)</sup> номер: 110-54-3.

3.2.3 Ди-изо-нонил фталат (DINP), CAS номер: 28553-12-0 или 68515-48-0.

3.2.4 Ди-(2-этилгексил) фталат (DEHP), CAS номер: 117-81-7.

3.2.5 Ди-*n*-октил фталат (DNOP), CAS номер: 117-84-0.

3.2.6 Ди-изо-децил фталат (DIDP), CAS номер: 26761-40-0 или 68515-49-1.

3.2.7 Бутил бензил фталат (BBP), CAS номер: 85-68-7.

3.2.8 Ди-бутил фталат (DBP), CAS номер: 84-74-2.

3.2.9 Ди-циклогексил фталат (DCHP), CAS номер: 84-61-7, внутренний стандарт.

3.2.10 Ацетон, CAS номер: 67-64-1.

3.2.11 Смесь «*n*-гексан-ацетон» (80/20 объемные доли, %).

3.2.12 Ди-изобутил фталат (DIBP), CAS номер: 84-69-5.

## 4 Отбор образцов

Испытуемый образец состоит из однородного материала, взятого из обуви, например кожи, текстильного материала, полимера, материала с покрытием или др. Приготовление образца включает отбор отдельных материалов из обуви и дальнейшую их обработку, в результате которой он должен представлять собой частицы размером не более 4 мм.

**П р и м е ч а н и е** — Допустимо размолоть образец.

## 5 Процедура испытания

### 5.1 Приготовление растворов

#### 5.1.1 Приготовление внутреннего стандартного раствора

Приготавливают исходный раствор в *n*-гексане внутреннего стандарта концентрацией 500 мг/мл.

#### 5.1.2 Стандартный раствор

Приготавливают серию индивидуальных исходных стандартных растворов индивидуального фталата в *n*-гексане, как показано в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 — Стоковые растворы

Фталат	DIDP	DINP	DBP	BBP	DNOP	DEHP	DIBP
Концентрация, мг/мл	1000	1000	200	200	200	200	200

Из исходных стандартных растворов приготавливают соответствующие калибровочные растворы фталатов в *n*-гексане.

Используют не менее пяти соответствующих разведений калибровочного набора для создания калибровочных графиков, добавляя к каждому необходимое количество внутреннего стандарта и осуществляя ГХ/МС анализ.

**П р и м е ч а н и е** — DIDP и DINP перекрываются в хроматограмме; целевые ионы выбраны, как указано в приложении А.

<sup>1)</sup> CAS: Международный CAS-номер присваивают химическим веществам американской организацией Chemical Abstract Services. Этот уникальный номер не несет информации ни о чистоте вещества, ни о производителе.

## 5.2 Процедуры экстракции

### 5.2.1 Общие положения

Приготавливают необходимое количество внутреннего стандартного раствора.

### 5.2.2 Холостой раствор

Для каждой серии испытаний необходимо приготовить холостой раствор. Для подготовки холостого раствора проводят полную процедуру испытаний (экстракцию по 5.2.3 или 5.2.4 и ГХ/МС анализ) в стеклянной колбе объемом 50 мл (см. 3.1.2), без образца.

### 5.2.3 Ультразвуковая экстракция

Аккуратно взвешивают  $(2,0 \pm 0,1)$  г частиц представительного образца для испытаний и помещают их в стеклянную колбу объемом 50 мл (см. 3.1.2), снабженную тефлоновым запорным краном. Добавляют 40 мл смеси «*n*-гексан-ацетон» (см. 3.2.11), чтобы полностью смочить образец.

Экстрагируют фталат в ультразвуковой бане (см. 3.1.5) в течение 1 ч при 50 °С и переносят экстракт в мерную колбу объемом 50 мл (см. 3.1.8) после фильтрования или центрифугирования.

Доливают *n*-гексан до метки.

Переносят известный объем органической фазы в подходящую для образцов емкость газового хроматографа, добавляют необходимый объем раствора внутреннего стандарта и проводят ГХ/МС анализ. Если необходимо, дополнительно приготавливают разведенные растворы, используя исходный раствор, и повторяют анализ после добавления соответствующего объема внутреннего стандартного раствора.

### 5.2.4 Микроволновый экстрактор

Аккуратно взвешивают  $(2,0 \pm 0,1)$  г частиц представительного образца для испытаний и помещают их в сосуд из политетрафторэтилена (ПТФЭ). Добавляют достаточное количество смеси «*n*-гексан-ацетон» (см. 3.2.11) для того, чтобы смочить весь образец.

Экстрагируют фталат в микроволновом экстракторе. Для оптимизации экстракции следует использовать следующие параметры:

- мощность — 600 Вт;
- время — 15 мин;
- температура — 100 °С;
- давление — 10 бар (1 МПа).

Переносят экстракт в мерную колбу объемом 50 мл. Доводят до метки *n*-гексаном.

Переносят известный объем органической фазы в подходящую для образцов емкость газового хроматографа, добавляют необходимый объем раствора внутреннего стандарта и проводят ГХ/МС анализ. Если необходимо, дополнительно приготавливают разведенные растворы, используя исходный раствор, и повторяют анализ после добавления соответствующего объема внутреннего стандартного раствора.

## 5.3 Расчет результатов

По калибровочному графику определяют содержание каждого фталата *P*, выраженное в процентах, скорректированное по площади пика внутреннего стандарта, и интерполируют концентрацию фталата в микрограммах на миллилитр с учетом разбавлений. Вычитают значение концентрации в холостом растворе (см. 5.2.2) из значения концентрации в растворе образца в соответствии с формулой

$$P = \frac{V \cdot (c_s \cdot c_b)}{m \cdot 1000}$$

где *V* — объем мерной колбы, мл;

*m* — скорректированная масса образца, г;

*c<sub>b</sub>* — концентрация индивидуального фталата в холостом растворе, мг/мл;

*c<sub>s</sub>* — концентрация индивидуального фталата в растворе образца, скорректированная на разбавление, мг/мл.

## 6 Протокол испытания

Протокол испытания должен включать, по крайней мере, следующее:

- a) ссылка на настоящий стандарт;
- b) все подробности, необходимые для полной идентификации испытуемого образца;
- c) описание выбранной аппаратуры для экстракции;
- d) процентное содержание по массе каждого перечисленного фталата в пластифицированном или испытанном материале;
- e) любое отклонение, в т. ч. согласованное, от установленной процедуры.

**Приложение А**  
**(справочное)**

**Подходящая хромато-масс-спектрометрическая аппаратура,  
метод и данные о прецизионности при определении фталатных пластификаторов**

**А.1 Общие положения**

Рекомендуется следующее оборудование, колонка и условия проведения анализа:

Оборудование: Agilent 6890 GC-MS, газово-хроматографическая (ГХ) масс-селективная (МС) установка, квадруполь.

Колонка: 5 %-ный фенилметилсилоксан для МС; длина 30 м; внутренний диаметр 0,32 мм и толщина пленки 0,25 мкм.

Газ-носитель: гелий.

Скорость потока: 2,0 мл/мин.

Температура инжектора: 250 °С, режим «без деления потока» или «с делением потока».

Объем вводимой пробы: 1,0 мкл.

Температурная программа: 150 °С в течение 1 мин;  
до 250 °С при скорости нагревания 8 °С/мин;  
до 290 °С при скорости нагревания 3 °С/мин;  
изотермический режим — 5,00 мин;  
полное время программы — 34 мин.

Температура линии переноса: 290 °С.

Режим МС: электронный удар

Типичные ионы-квантификаторы для фталатных пластификаторов приведены в таблице А.1

Т а б л и ц а А.1 — Типичные ионы-квантификаторы для фталатных пластификаторов

Фталатные пластификаторы	Целевой ион	Q1	Q2
Ди-бутил фталат (DBP)	149	223	205
Бутил бензил фталат (BBP)	149	206	238
Ди-(2-этилгексил) фталат (DEHP)	149	167	279
Ди-н-октил фталат (DNOP)	149	279	261
Ди-изо-нонил фталат (DINP)	293	149	127
Ди-изо-децил фталат (DIDP)	307	149	141
Ди-циклогексил фталат (DCHP) (внутренний стандарт)	149	167	249
Ди-изобутил фталат (DIBP)	149	223	205

В зависимости от типа используемого оборудования необходимо устанавливать соответствующие условия эксплуатации.

**А.2 Пределы детектирования и сведения о прецизионности**

Пределы детектирования при ГХ/МС анализе для фталатов приведены в таблице А.2.

Т а б л и ц а А.2 — Пределы детектирования при ГХ/МС анализе для фталатов

Фталат	DIDP	DINP	DBP	BBP	DNOP	DEHP	DCHP
Предел детектирования, мг/мл	3,0	2,5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Величина повторяемости  $r$  по шести анализам стандартного образца поливинилхлорида (ПВХ) составляет  $(38,62 \pm 0,83) \%$  для относительного коэффициента  $C_{V, rel} = \pm 2 \%$ .

Величина повторяемости  $r$  по шести анализам изделия составляет  $(20,5 \pm 0,71)$  % для относительного коэффициента  $C_{V, rel} = \pm 3$  % для подобных изделий.

П р и м е ч а н и е — Коэффициент вариации  $C_V$  является отношением стандартного отклонения к среднему значению (см. ИСО 3534-1).

### Библиография

- [1] ISO 3534-1, Statistics — Vocabulary and symbols — Part 1: General statistical terms and terms used in probability
- [2] ISO/TR 16178 Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear component
- [3] EN 14372:2004 Child use and care articles — Cutlery and feeding utensils — Safety requirements and tests
- [4] Commission Directive 2005/84/EC of the European Parliament and of the Council of 14 December 2005 on phthalates in toys and child care articles
- [5] Commission Directive 2001/95/EC of the European Parliament and of the Council of 3 December 2001 on general product safety

УДК 685.34.01:006.354

ОКС 61.060

М19

Ключевые слова: обувь, критические вещества, присутствие, фталаты, определение, метод, образец, процедура, измерение, результат, протокол

---

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

Сдано в набор 15.07.2015. Подписано в печать 19.08.2015. Формат 60 × 84 $\frac{1}{8}$ . Гарнитура Ариал.  
Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,70. Тираж 36 экз. Зак. 2836.

---

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.  
[www.gostinfo.ru](http://www.gostinfo.ru) [info@gostinfo.ru](mailto:info@gostinfo.ru)