**TCVN** **TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

# TCVN 6238-6:2015
# ISO 8124-6:2014

Xuất bản lần 1

# AN TOÀN ĐỒ CHƠI TRẺ EM - PHẦN 6: MỘT SỐ ESTE PHTALAT TRONG ĐỒ CHƠI VÀ SẢN PHẨM DÀNH CHO TRẺ EM

***Safety of toys - Part 6: Certain phthalate esters in toys and children's products***

Safety of toys - Part 6: Certain phthalate esters in toys and children's products

HÀ NỘI - 2015

HÀ NỘI - 2015

## Lời nói đầu

TCVN 6238-6:2015 hoàn toàn tương đương với ISO 8124-6:2014.

TCVN 6238-6:2015 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC181 *An toàn đồ chơi trẻ em* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

chuẩn này.

tham khảo nhưng cũng quan trọng và hữu ích đối với việc giải thích rõ hơn tiêu



## Lời giới thiệu

# 7 Cách tiến hành

## 7.1 Cân mẫu

Cân khoảng 1 g mẫu thử với độ chính xác đến 1 mg và cho vào trong ống chiết (5.5). Nếu không lấy được đủ 1 g mẫu thử từ chỉ một mẫu phòng thí nghiệm thì có thể lấy mẫu từ nhiều mẫu phòng thí [illegible]

[illegible] ng thí nghiệm có thể chọn phương pháp phù hợp nhất.

### 7.2.1 Phương pháp A

Đưa ống chiết có mẫu thử vào trong bộ chiết Soxhlet 150 ml (5.3). Chèn len cotton (5.6) vào phần trên của ống để mẫu thử không bị nổi lên.

Cho thêm 120 ml diclometan (4.1) vào bình 150 ml. Chiết hồi lưu trong 6 h với tối thiểu bốn chu kỳ hồi [illegible]

[illegible]

Cẩn thận tránh cô đặc đến khô.

Khi sử dụng máy cô quay, nên giữ nhiệt độ của bếp cách thủy từ 40 °C đến 50 [illegible] đổi giữa 30 kPa và 45 kPa.

CHÚ THÍCH Trong các bước cô đặc và hồi lưu cần kiểm soát nhiệt độ cẩn thận để tr[illegible] phtalat.

### 7.2.2 Phương pháp B

Đưa ống chiết có mẫu thử vào trong bộ chiết dung môi (5.4). Chèn len cotton (5[illegible]

[illegible] và hồi lưu [illegible] 1,5 h. Khi kết thúc quá trình chiết, cô đặc dịch chiết diclometan còn lại khoảng 10 ml.

CHÚ THÍCH Trong các bước cô đặc và hồi lưu cần kiểm soát nhiệt độ cẩn thận để tránh làm thất thoát phtalat.

## 7.3 Dung dịch mẫu dùng cho phân tích

Lọc dung dịch (7.2.1 hoặc 7.2.2) thu được [illegible]

Nếu cần, trước khi lọc, làm sạch dung dịch (7.2.1 hoặc 7.2.2) với cột SPE đã được xử lý trước (5.9), ví

CHÚ THÍCH Xử lý trước cột SPE với khoảng 10 ml diclometan trước khi tiến hành làm sạch. Loại bỏ dung dịch rửa giải.

7.3.1 Đối với định [illegible]

[illegible]

ch cuối có thể được điều chỉnh theo khối lượng và nồng độ của mẫu thử.

hiệu chuẩn chuẩn nội

ịch rửa giải cùng với 1 ml dung dịch gốc chuẩn nội (4.5.2) vào trong

m diclometan đến vạch mức. Dung dịch cuối cùng chứa 10 mg/l chuẩn

[illegible]

CHÚ THÍCH Thể tích của dung dị

7.3.2 Đối với định lượng bằng

Chuyển chất chiết hoặc dung

bình định mức 25 ml và cho th

[illegible]

7.4.1 Điều kiện GC-MS

[illegible]

d) Hệ thống tiêm: chia dòng hoặc không chia dòng

e) Phương pháp ion hóa: ion hóa điện tử (EI), 70 eV.

f) Xác [illegible]

$a_2$ là độ dốc của đường chuẩn, nhận được từ công thức (2);

$V$ là thể tích dung dịch cuối, tính bằng ml;

$m$ là khối lượng của mẫu thử, tính bằng g;

$D$ là hệ số pha loãng.

Kết quả được biểu thị theo phần trăm khối lượng (%) và được báo cáo đến ba chữ số có nghĩa.

Giá trị tương ứng của phtalat được thử trong dung dịch hiệu chuẩn và trong dung dịch thử phải nằm trong khoảng phát hiện tuyến tính của thiết bị. Nếu cần có thể pha loãng thêm dung dịch với diclometan.

## 9 Kiểm tra chất lượng

### 9.1 Giới hạn định lượng (LOQ)

LOQ đối với DBP, BBP, DEHP, DNOP: 0,001 %

LOQ đối với DINP, DIDP: 0,005 %.

### 9.2 Thử mẫu trắng

Chuẩn bị một mẫu thử trắng (2.9) đối với mỗi mẻ mẫu theo các bước trong Điều 7 và Điều 8 nhưng không có mẫu. Thử mẫu trắng được dùng để đánh giá sự nhiễm bẩn trong quá trình thử, và phải nhỏ hơn LOQ (9.1).

### 9.3 Thu hồi

Với mỗi mẻ phải chuẩn bị một mẫu trắng pha thêm 1 ml dung dịch gốc (4.3) vào từng mẫu thử trắng; sau đó xử lý tương tự theo như trong Điều 7 và Điều 8. Tỉ lệ thu hồi của mỗi phtalat phải từ 80 % đến 120 % giá trị dự kiến.

### 9.4 Kiểm tra việc hiệu chuẩn

Phải tiêm lại một dung dịch kiểm tra hiệu chuẩn không chiết ở điểm giữa sau mỗi 20 mẫu và ở điểm cuối của quá trình chạy mẫu để chứng minh độ ổn định của GC-MS. Độ lệch của mỗi phtalat phải ở trong khoảng 15 % của giá trị dự kiến.

## 10 Độ chụm

Độ chụm của phương pháp này được nêu trong Phụ lục D.

## 11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm ít nhất các thông tin sau:

a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;

b) Nhận biết hoàn toàn mẫu;

c) Nêu quy trình chiết sử dụng (phương pháp A hoặc phương pháp B);

d) Nêu phương pháp tính toán sử dụng (chuẩn ngoại hoặc chuẩn nội);

e) Kết quả phân tích định lượng từng phtalat, biểu thị bằng phần trăm khối lượng (%);

f) Số CAS của chuẩn DINP hoặc DIDP sử dụng;

g) Sai khác bất kỳ so với quy trình quy định;

h) Hiện tượng bất thường quan sát được trong phép thử;

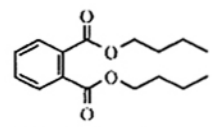
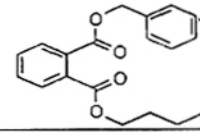
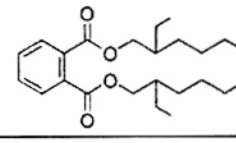
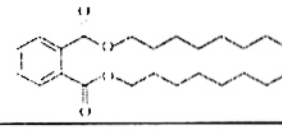
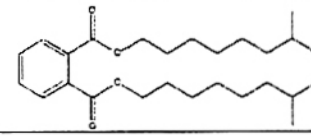
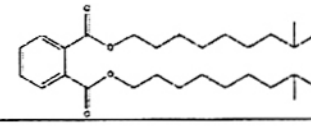
i) Ngày thử.

# Phụ lục A

(quy định)

## Các este phtalat

**Bảng A.1 – Este phtalat**

| TT | Este phtalat (viết tắt chữ đầu) | Số CAS | Công thức cấu tạo [a] | Công thức phân tử |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Di-n-butyl phtalat (DBP) | 84-74-2 |  | $C_{16}H_{22}O_4$ |
| 2 | Benzyl butyl phtalat (BBP) | 85-68-7 |  | $C_{19}H_{20}O_4$ |
| 3 | *Bis*-(2-ethylhexyl) phtalat (DEHP) | 117-81-7 |  | $C_{24}H_{38}O_4$ |
| 4 | Di-*n*-octyl phtalat (DNOP) | 117-84-0 |  | $C_{24}H_{38}O_4$ |
| 5 | Di-*iso*-nonyl phtalat (DINP) | 28553-12-0[b]<br>68515-48-0[c] |  | $C_{26}H_{42}O_4$ |
| 6 | Di-*iso*-decyl phtalat (DIDP) | 26761-40-0[d]<br>68515-49-1[e] |  | $C_{28}H_{46}O_4$ |

[a] Công thức cấu tạo của DINP và DIDP chỉ là một trong các đồng phân của chúng.

[b] Số CAS 28553-12-0 là một hỗn hợp este của axit o-phtalic với rượu alkyl C9.

[c] Số CAS 68515-48-0 là một hỗn hợp este của axit o-phtalic với rượu alkyl C8-C10 (giàu C9).

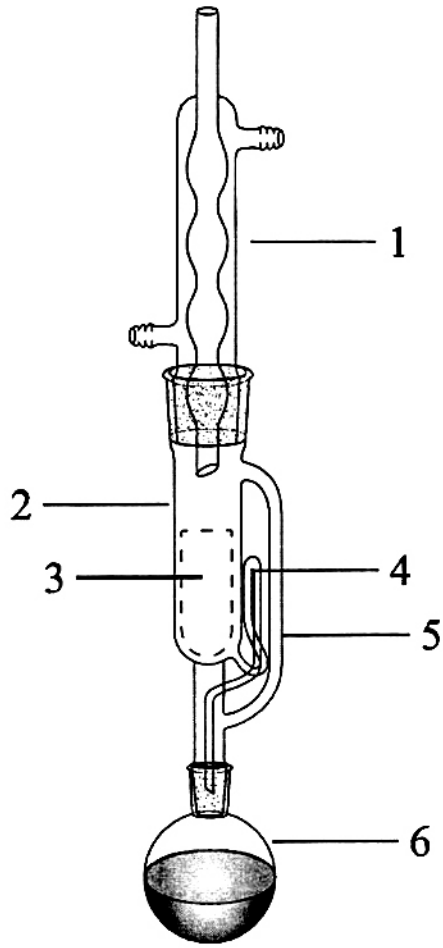
[d] Số CAS 26761-40-0 là một hỗn hợp este của axit o-phtalic với rượu alkyl C10.

[e] Số CAS 68515-49-1 là một hỗn hợp este của axit o-phtalic với rượu alkyl C9-C11 (giàu C10).

## Phụ lục B

(tham khảo)

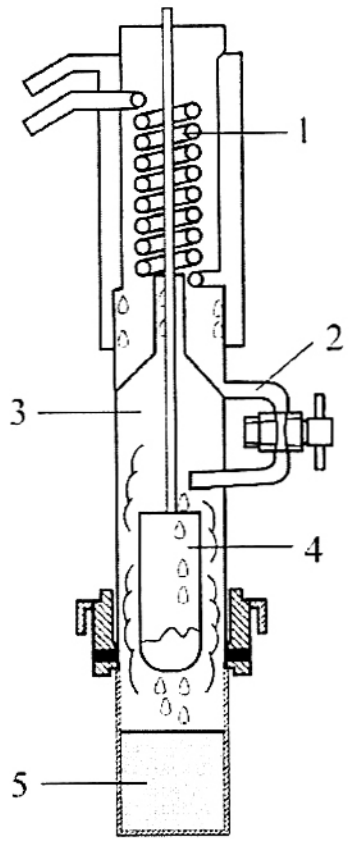
## Thiết bị chiết




**CHÚ DẪN**

1 Bộ phận ngưng tụ
2 Buồng chiết
3 Ống chiết
4 Ống xiphông
5 Đường chưng cất
6 ình đun sôi

**Hình B.1 – Bộ chiết Soxhlet**




**CHÚ DẪN**

1 Bộ phận ngưng tụ
2 Nạp dung môi
3 Buồng chiết
4 Ống chiết
5 Bộ phận thu nhận

**Hình B.2 – Bộ chiết dung môi**

## Phụ lục C

(tham khảo)

## Ví dụ về các điều kiện GC-MS

Vì sự khác nhau của các trang thiết bị trong các phòng thử nghiệm, không có hướng dẫn chung cho phân tích sắc ký. Các thông số sau đã được thử và sử dụng thành công. Thời gian lưu và các ion dự đoán của este phtalat được quy định trong bảng C.1 và sắc ký đồ của chúng được nêu trong Hình C.1, Hình C.2, Hình C.3 và Hình C.4.

a) Cột: DB-5MS cột mao quản 30 m x 0,25 mm (ID) x 0,25 µm (độ dày màng)

b) Chương trình nhiệt độ lò: 80 °C trong 0,5 min, tăng đến 300 °C với tốc độ 25 °C/min, giữ ở 300 °C trong 4,5 min.

c) Khí mang: heli, 1 ml/min, dòng không đổi

d) Nhiệt độ bơm tiêm: 300 °C.

e) Tiêm: 1,0 µl, chia dòng 20:1.

f) Nhiệt độ đường truyền: 290 °C

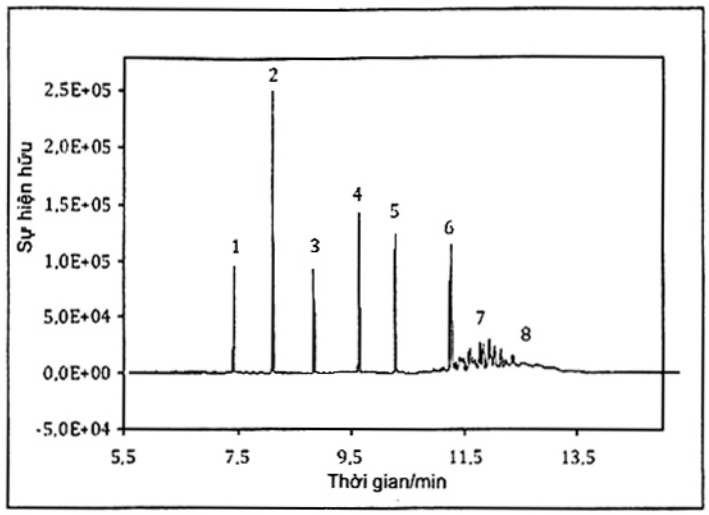
g) Chế độ ion hóa: ion hóa điện tử (EI), 70 eV; nhiệt độ nguồn ion: 230 °C.

h) Lọc khối: bộ lọc khối tứ cực

i) Xác định: Nhận biết bằng kiểu quét toàn bộ mảnh (m/z = 50-500), định lượng bằng kiểu ion chọn lọc (SIM) liên tục, theo Bảng C.1 và Hình C.1, Hình C.2, Hình C.3 và Hình C.4.

**Bảng C.1 – Thời gian lưu và ion dự đoán của hóa chất**

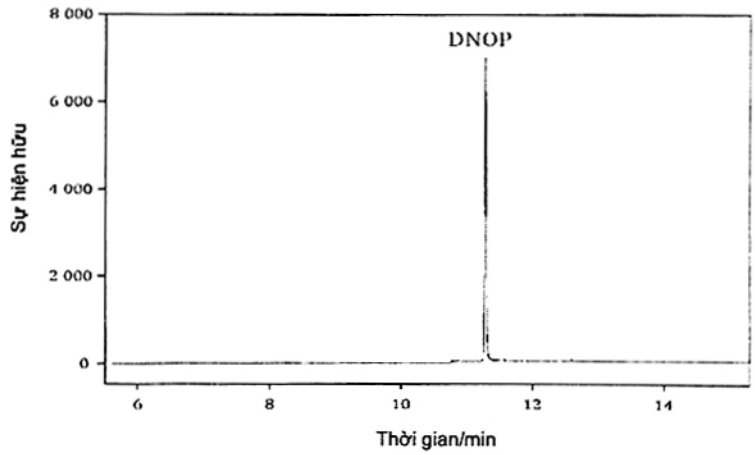
| TT | Hóa chất | Thời gian lưu<br>min | Ion dự đoán<br>m/z | Cường độ tương đối |
|---|---|---|---|---|
| – | BB (IS) | 7,4 | 105, 91, *212*, 194 | 100:46:17:09 |
| 1 | DBP | 8,1 | 149, 150, *223*, 205 | 100:09:05:04 |
| – | DAP (IS) | 8,9 | 149, 150, *237*, 219 | 100:10:06:03 |
| 2 | BBP | 9,6 | 149, 091, *206*, 238 | 100:72:23:03 |
| 3 | DEHP | 10,3 | 149, 167, *279*, 150 | 100:50:32:10 |
| 4 | DNOP | 11,3 | 149, 279, 150, *261* | 100:18:10:03 |
| 5 | DINP | 10,7-13,0 | 149, *127*, 293, 167 | 100:14:09:06 |
| 6 | DIDP | 11,0-14,5 | 149, *141*, 307, 150 | 100:21:16:10 |
| Gạch chân: các ion định lượng sơ cấp.<br>Nghiêng: các ion định lượng thứ cấp. | | | | |



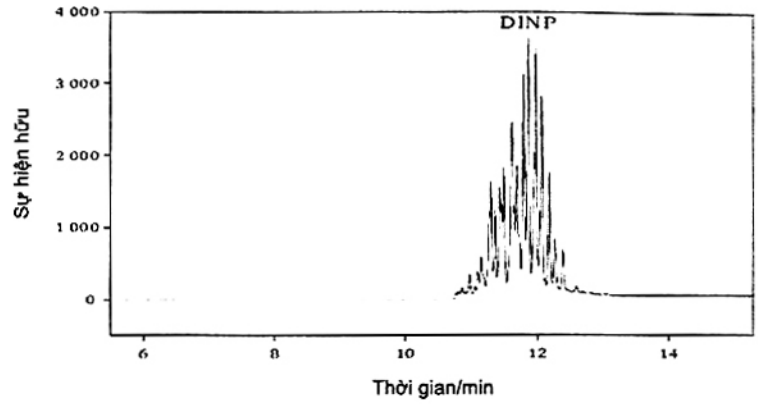

**CHÚ DẪN**

1 BB
2 DBP
3 DAP
4 BBP
5 DEHP
6 DNOP
7 DINP
8 DIDP

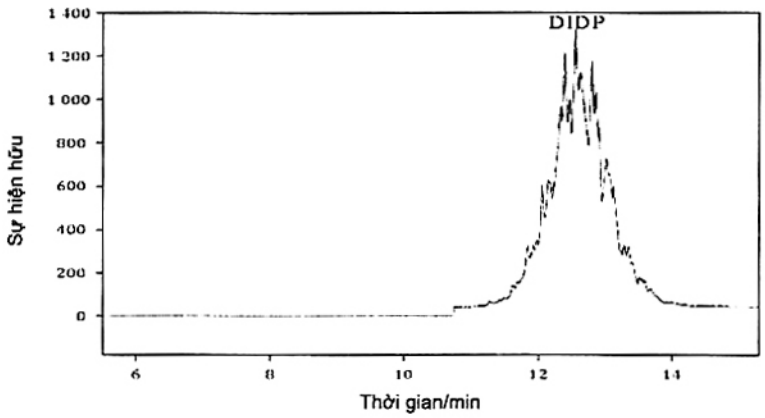
**Hình C.1 – Sắc ký đồ tổng các ion (BB, DBP, DAP, BBP, DEHP, DNOP 10 mg/L, DINP, DIDP 50 mg/L)**




**Hình C.2 – Sắc ký đồ ion đã chiết của chuẩn DNOP (m/z = 279)**




**Hình C.3 – Sắc ký đồ ion đã chiết của chuẩn DINP (m/z = 293)**




**Hình C.4 – Sắc ký đồ ion đã chiết của chuẩn DIDP (m/z = 307)**

## Phụ lục D

(tham khảo)

## Độ chụm của phương pháp

Thử nghiệm hợp tác liên phòng thử nghiệm đầu tiên được thực hiện năm 2010 với sự tham gia của 122 phòng thử nghiệm xác định của 6 este phtalat trong đồ chơi bằng PVC với một mức nồng độ.

Thử nghiệm hợp tác liên phòng thử nghiệm lần thứ hai được thực hiện năm 2011 với sự tham gia của 12 phòng thử nghiệm xác định 6 este phtalat trong chất dẻo polyuretan (PU) và lớp tráng phủ PU với nhựa nền là PVC, axit polyacrylic (PAA) và nitroxenlulo (NC) với hai mức nồng độ.

Thử nghiệm liên phòng lần thứ ba được thực hiện năm 2012 với sự tham gia của 8 phòng thử nghiệm xác định 2 este phtalat trong chất dẻo polyuretan (PU) với mức nồng độ thấp.

Tất cả các thông số độ chụm được cho tương ứng trong Bảng D.1 đến Bảng D.6.

**Bảng D.1 - Tổng hợp các kết quả thử nghiệm liên phòng trên chất dẻo PVC**

| Este phtalat | Phương pháp | $I$ | $o$ | $M$ | $s_r$ | $CV_r$ | $r$ | $s_R$ | $CV_R$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | % | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg |
| DBP | Phương pháp A và hiệu chuẩn chuẩn ngoại | 94 | 6,0 | 2442 | 72 | 2,9 | 201 | 207 | 8,5 | 579 |
| | Phương pháp A và hiệu chuẩn chuẩn nội | 15 | 0 | 2441 | 52 | 2,1 | 146 | 178 | 7,3 | 499 |
| | Phương pháp B và hiệu chuẩn chuẩn ngoại | 7 | 0 | 2451 | 62 | 2,5 | 173 | 90 | 3,7 | 253 |
| BBP | Phương pháp A và hiệu chuẩn chuẩn ngoại | 93 | 7,0 | 2024 | 64 | 3,2 | 179 | 170 | 8,4 | 477 |
| | Phương pháp A và hiệu chuẩn chuẩn nội | 15 | 0 | 2005 | 62 | 3,1 | 174 | 179 | 8,9 | 501 |
| | Phương pháp B và hiệu chuẩn chuẩn ngoại | 7 | 0 | 2024 | 83 | 4,1 | 233 | 150 | 7,4 | 421 |
| DEHP | Phương pháp A và hiệu chuẩn chuẩn ngoại | 96 | 4,0 | 3737 | 107 | 2,9 | 301 | 310 | 8,3 | 867 |
| | Phương pháp A và hiệu chuẩn chuẩn nội | 15 | 0 | 3694 | 91 | 2,5 | 255 | 302 | 8,2 | 846 |
| | Phương pháp B và hiệu chuẩn chuẩn ngoại | 7 | 0 | 3888 | 72 | 1,9 | 203 | 266 | 6,8 | 744 |

**Bảng D.1 (tiếp theo)**

| Este phtalat | Phương pháp | $I$ | $o$ | $M$ | $s_r$ | $CV_r$ | $r$ | $s_R$ | $CV_R$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | % | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg |
| DNOP | Phương pháp A và hiệu chuẩn chuẩn ngoại | 57 | 1,7 | 2153 | 83 | 3,9 | 233 | 313 | 14,5 | 877 |
| | Phương pháp A và hiệu chuẩn chuẩn nội | 9 | 0 | 2103 | 50 | 2,4 | 139 | 197 | 9,4 | 552 |
| | Phương pháp B và hiệu chuẩn chuẩn ngoại | 5 | 0 | 2286 | 113 | 5,0 | 317 | 252 | 11,0 | 704 |
| DINP | Phương pháp A và hiệu chuẩn chuẩn ngoại | 53 | 8,6 | 3100 | 91 | 2,9 | 256 | 637 | 20,6 | 1784 |
| | Phương pháp A và hiệu chuẩn chuẩn nội | 8 | 0 | 3297 | 203 | 6,1 | 567 | 509 | 15,4 | 1424 |
| | Phương pháp B và hiệu chuẩn chuẩn ngoại | 5 | 0 | 3126 | 192 | 6,1 | 536 | 773 | 24,7 | 2165 |
| DIDP | Phương pháp A và hiệu chuẩn chuẩn ngoại | 51 | 12,1 | 2244 | 80 | 3,6 | 224 | 360 | 16,0 | 1007 |
| | Phương pháp A và hiệu chuẩn chuẩn nội | 8 | 0 | 2445 | 119 | 4,9 | 333 | 343 | 14,0 | 961 |
| | Phương pháp B và hiệu chuẩn chuẩn ngoại | 5 | 0 | 2374 | 116 | 4,9 | 325 | 476 | 20,1 | 1333 |

Giải thích các ký hiệu:

$I$ là số các phòng thử nghiệm sau khi loại bỏ các phòng nằm ngoài;

$o$ là phần trăm các phòng nằm ngoài;

$M$ là giá trị trung bình của các kết quả;

$s_r$ là độ lệch chuẩn của độ lặp lại;

$CV_r$ là hệ số sai khác của độ lặp lại

$r$ là độ lặp lại, $r = 2,8 \times S_r$

$s_R$ là độ lệch chuẩn của độ tái lập;

$CV_R$ là hệ số sai khác của độ tái lập;

$R$ là độ tái lập, $R = 2,8 \times S_R$.

**Bảng D.2 - Tổng hợp kết quả thử nghiệm liên phòng với mẫu PU**

| Este phtalat | $I$ | $o$ | $M$ | $s_r$ | $CV_r$ | $r$ | $s_R$ | $CV_R$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | % | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg |
| DBP | 11 | 8,3 | 724 | 46 | 6,3 | 129 | 77 | 10,7 | 216 |
| | 12 | 0 | 2839 | 106 | 3,7 | 297 | 277 | 9,8 | 777 |
| BBP | 12 | 0 | 923 | 48 | 5,2 | 135 | 100 | 10,8 | 279 |
| | 12 | 0 | 4586 | 208 | 4,5 | 581 | 325 | 7,1 | 911 |
| DEHP | 11 | 8,3 | 968 | 60 | 6,2 | 169 | 93 | 9,6 | 259 |
| | 12 | 0 | 4023 | 146 | 3,6 | 408 | 467 | 11,6 | 1308 |
| DNOP | 12 | 0 | 869 | 39 | 4,5 | 109 | 124 | 14,3 | 348 |
| | 12 | 0 | 3717 | 88 | 2,4 | 246 | 523 | 14,1 | 1465 |
| DINP | 11 | 8,3 | 1039 | 78 | 7,5 | 219 | 166 | 16,0 | 464 |
| | 11 | 8,3 | 3760 | 206 | 5,5 | 578 | 729 | 19,4 | 2040 |
| DIDP | 12 | 0 | 1161 | 86 | 7,4 | 240 | 121 | 10,5 | 340 |
| | 12 | 0 | 4715 | 242 | 5,1 | 678 | 1005 | 21,3 | 2813 |
| Đối với định nghĩa của các ký hiệu, xem Bảng D.1. | | | | | | | | | |

**Bảng D.3 - Tổng hợp kết quả thử nghiệm liên phòng với lớp phủ PVC**

| Este phtalat | $I$ | $o$ | $M$ | $s_r$ | $CV_r$ | $r$ | $s_R$ | $CV_R$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | % | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg |
| DBP | 11 | 8,3 | 1014 | 57 | 5,6 | 159 | 109 | 10,8 | 306 |
| | 12 | 0 | 10084 | 251 | 2,5 | 703 | 993 | 9,9 | 2781 |
| BBP | 11 | 8,3 | 999 | 48 | 4,8 | 134 | 66 | 6,6 | 185 |
| | 12 | 0 | 10822 | 366 | 3,4 | 1026 | 1071 | 9,9 | 2999 |
| DEHP | 11 | 8,3 | 1012 | 37 | 3,7 | 105 | 102 | 10,1 | 286 |
| | 12 | 0 | 10754 | 446 | 4,2 | 1250 | 992 | 9,2 | 2778 |
| DNOP | 11 | 8,3 | 897 | 49 | 5,5 | 137 | 93 | 10,4 | 261 |
| | 11 | 8,3 | 10660 | 688 | 6,4 | 1925 | 1013 | 9,5 | 2836 |
| DINP | 11 | 8,3 | 1306 | 102 | 7,8 | 286 | 220 | 16,9 | 617 |
| | 12 | 0 | 10622 | 552 | 5,2 | 1546 | 1568 | 14,8 | 4391 |
| DIDP | 12 | 0 | 1242 | 82 | 6,6 | 231 | 224 | 18,1 | 628 |
| | 12 | 0 | 11653 | 890 | 7,6 | 2492 | 1733 | 14,9 | 4852 |
| Đối với định nghĩa của các ký hiệu, xem Bảng D.1. | | | | | | | | | |

**Bảng D.4 - Tổng hợp kết quả thử nghiệm liên phòng với lớp phủ PAA**

| Este phtalat | $I$ | $o$ | $M$ | $s_r$ | $CV_r$ | $r$ | $s_R$ | $CV_R$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | % | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg |
| DBP | 11 | 8,3 | 1022 | 40 | 3,9 | 112 | 87 | 8,5 | 243 |
| | 12 | 0 | 9476 | 346 | 3,7 | 969 | 851 | 9,0 | 2382 |
| BBP | 11 | 8,3 | 1069 | 57 | 5,3 | 159 | 121 | 11,3 | 339 |
| | 12 | 0 | 10484 | 363 | 3,5 | 1017 | 864 | 8,2 | 2419 |
| DEHP | 11 | 8,3 | 1105 | 86 | 7,8 | 242 | 129 | 11,7 | 361 |
| | 12 | 0 | 10762 | 452 | 4,2 | 1266 | 1037 | 9,6 | 2905 |
| DNOP | 11 | 8,3 | 1186 | 44 | 3,7 | 123 | 139 | 11,7 | 289 |
| | 12 | 0 | 10727 | 343 | 3,2 | 960 | 1110 | 10,4 | 3109 |
| DINP | 10 | 16,7 | 1456 | 106 | 7,3 | 297 | 238 | 16,3 | 666 |
| | 12 | 0 | 10996 | 960 | 8,7 | 2689 | 1252 | 11,4 | 3507 |
| DIDP | 10 | 16,7 | 1377 | 100 | 7,2 | 279 | 176 | 12,8 | 493 |
| | 12 | 0 | 11093 | 804 | 7,3 | 2252 | 1844 | 16,6 | 5163 |
| Đối với định nghĩa của các ký hiệu, xem Bảng D.1. | | | | | | | | | |

**Bảng D.5 - Tổng hợp kết quả thử nghiệm liên phòng với lớp phủ NC**

| Este phtalat | $I$ | $o$ | $M$ | $s_r$ | $CV_r$ | $r$ | $s_R$ | $CV_R$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | % | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg |
| DBP | 12 | 0 | 985 | 62 | 6,3 | 174 | 119 | 12,0 | 332 |
| | 12 | 0 | 9596 | 507 | 5,3 | 1421 | 943 | 9,8 | 2640 |
| BBP | 12 | 0 | 1046 | 53 | 5,1 | 149 | 129 | 12,3 | 361 |
| | 12 | 0 | 10555 | 512 | 4,8 | 1433 | 1034 | 9,8 | 2894 |
| DEHP | 12 | 0 | 1038 | 65 | 6,2 | 181 | 138 | 13,3 | 387 |
| | 12 | 0 | 10015 | 469 | 4,7 | 1313 | 822 | 8,2 | 2301 |
| DNOP | 12 | 0 | 1205 | 71 | 5,9 | 198 | 145 | 12,0 | 405 |
| | 11 | 8,3 | 10948 | 384 | 3,5 | 1074 | 898 | 8,2 | 2514 |
| DINP | 12 | 0 | 1501 | 78 | 5,2 | 218 | 310 | 20,6 | 867 |
| | 12 | 0 | 11345 | 603 | 5,3 | 1690 | 1082 | 9,5 | 3031 |
| DIDP | 11 | 8,3 | 1379 | 79 | 5,7 | 220 | 176 | 12,7 | 492 |
| | 12 | 0 | 11654 | 956 | 8,2 | 2676 | 1933 | 16,6 | 5413 |
| Đối với định nghĩa của các ký hiệu, xem Bảng D.1. | | | | | | | | | |

**Bảng D.6 - Tổng hợp kết quả thử nghiệm liên phòng với chất dẻo PU ở nồng độ thấp**

| Este phtalat | $I$ | $o$ | $M$ | $s_r$ | $CV_r$ | $r$ | $s_R$ | $CV_R$ | $R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | % | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg | mg/kg | % | mg/kg |
| DEHP | 7 | 12,5 | 171 | 11 | 6,5 | 31 | 20 | 11,8 | 56 |
| DINP | 7 | 12,5 | 375 | 24 | 6,5 | 68 | 53 | 14,1 | 149 |
| Đối với định nghĩa của các ký hiệu, xem Bảng D.1. | | | | | | | | | |

# Phụ lục E

(tham khảo)

# Phép thử tổ hợp

## E.1 Lời giới thiệu

Phép thử tổ hợp đối với các vật liệu tương tự nhau là xu hướng chung để giảm chi phí thử nghiệm nhưng các hạn chế như sự phức tạp của chất nền thử, việc giải thích các kết quả phân tích, các phản ứng hóa học không mong muốn giữa các mẫu thử khác nhau, v.v... thường dẫn đến kết quả không kết luận được. Phép thử tổ hợp chỉ được sử dụng trong trường hợp khi đã có kết quả định tính đủ để chứng tỏ sự phù hợp với các yêu cầu. Phép thử tổ hợp được mô tả dưới đây chỉ sử dụng cho mục đích sàng lọc.

## E.2 Chuẩn bị mẫu thử tổ hợp

Mẫu thử tổ hợp phải đáp ứng các điều kiện sau:

1) Có thể có đến ba mẫu thử trộn với nhau để tạo thành một mẫu thử tổ hợp.

2) Chỉ các vật liệu giống nhau mới có thể trộn với nhau thành một mẫu thử tổ hợp. Không được tổ hợp các vật liệu khác nhau (ví dụ như tổ hợp chất dẻo và lớp phủ).

3) Mỗi mẫu thử thành phần phải có khối lượng tương tự nhau, nghĩa là khối lượng của hai mẫu thử bất kỳ không được khác nhau quá 10 % và khối lượng của mỗi mẫu thử trong mẫu thử tổ hợp phải từ 100 mg đến 500 mg.

## E.3 Cách tiến hành

Có thể thực hiện theo Điều 7 của tiêu chuẩn này đối với mẫu thử tổ hợp.

## E.4 Tính toán

Phần khối lượng trung bình của phtalat cần phân tích ở trong mẫu thử tổ hợp ($w_{avg}$) và phần khối lượng tối đa của phtalat cần phân tích trong từng mẫu thử riêng ($w_{max}$) có thể được tính toán theo công thức (E.1) và (E.2) tương ứng, bất kể có sử dụng chuẩn nội hay chuẩn ngoại hay không.

$$w_{avg} = C \times \frac{V}{m_{tot}} \times D \times \frac{1}{10000} \qquad \text{(E.1)}$$

$$w_{max} = C \times \frac{V}{m_{min}} \times D \times \frac{1}{10000} \quad \text{(E.2)}$$

trong đó

$w_{avg}$ là phần khối lượng trung bình của phtalat cần phân tích trong mẫu thử tổ hợp, tính bằng %;

$w_{max}$ là phần khối lượng tối đa của phtalat cần phân tích trong từng mẫu thử riêng biệt, tính bằng %;

$C$ là nồng độ phtalat cần phân tích trong dung dịch mẫu thử tổ hợp, tính bằng mg/l;

$V$ là thể tích của dung dịch cuối, tính bằng ml;

$m_{tot}$ là khối lượng tổng của mẫu thử tổ hợp, tính bằng gam;

$m_{min}$ là khối lượng tối thiểu của từng mẫu thử riêng, tính bằng gam;

$D$ là hệ số pha loãng.

CHÚ THÍCH Khi tính toán $w_{max}$, nên dựa trên giả định xấu nhất là tất cả các phtalat từ các mẫu thử riêng đều có khối lượng tối thiểu.

## E.5 Đánh giá để có hành động tiếp theo

Khi phần khối lượng trung bình của phtalat cần phân tích trong mẫu thử tổ hợp ($w_{avg}$) và phần khối lượng tối đa của phtalat cần phân tích trong từng mẫu thử riêng ($w_{max}$) đã được tính toán, hành động tiếp theo phải được thực hiện dựa trên kết quả thu được. Khi xem xét đến hành động tiếp theo từ mẫu thử tổ hợp, bắt buộc phải áp dụng "hệ số an toàn" phù hợp vào việc đánh giá độ không đảm bảo đo của phép thử tổ hợp để chắc chắn rằng các vật liệu không phù hợp được xác định một cách chính xác.

Hành động tiếp theo phải được căn cứ theo công thức (E.3)

$$L_{act} = L \times F \quad \text{(E.3)}$$

trong đó

$L_{act}$ là giới hạn hành động, tính bằng %;

$L$ là giới hạn được điều chỉnh, tính bằng %;

$F$ là hệ số an toàn, giữa 0 % và 100 %.

Khi $w_{max} < L_{act}$, không cần hành động gì thêm.

Khi $w_{max} \geq L_{act}$, cần phải tiến hành các thử nghiệm riêng rẽ.

trong đó

$w_{max}$ là phần khối lượng tối đa của phtalat trong từng mẫu thử riêng biệt, tính bằng %.

Cần lưu ý rằng khả năng của phép thử và độ không đảm bảo đo giữa các phòng thử nghiệm khác nhau và vật liệu được thử là biến thiên, phụ thuộc việc phòng thử nghiệm quyết định hệ số an toàn phù hợp nhất dựa trên kinh nghiệm của họ và các dữ liệu tích lũy được. Sử dụng hệ số an toàn 60 % dựa trên kinh nghiệm phân tích phtalat đã có.

## E.6 Báo cáo thử nghiệm

Ngoài các thông tin đưa ra trong Điều 11, báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

1) viện dẫn đến mẫu thử tổ hợp sử dụng;

2) kết quả trung bình đối với từng phtalat trong mẫu thử tổ hợp (dựa trên khối lượng tổng), tính bằng %;

3) kết quả tối đa với từng phtalat riêng trong mẫu thử tổ hợp (dựa trên khối lượng thấp nhất), tính bằng %.

## E.7 Ví dụ

Coi như mẫu thử tổ hợp được tạo thành bằng cách trộn cơ học ba mẫu thử PVC được ký hiệu lần lượt là A, B và C. Khối lượng của A, B và C là 0,3054 g , 0,3125 g và 0,3250 g và thể tích cuối của dịch chiết mẫu thử tổ hợp là 25 ml, trong đó kết quả đối với DEHP trong dung dịch chiết của mẫu thử tổ hợp là 5,90 mg/l.

Sử dụng công thức (E.1) để tính toán phần khối lượng trung bình của phtalat cần phân tích trong mẫu thử tổ hợp:

$$w_{avg} = \frac{5{,}90 \times 25}{0{,}3054 + 0{,}3125 + 0{,}3250} \times \frac{1}{10000} = 0{,}0156\ \%$$

Sử dụng công thức (E.2) để tính toán phần khối lượng lớn nhất của phtalat cần phân tích trong từng mẫu thử riêng biệt:

$$w_{max} = \frac{5{,}90 \times 25}{0{,}3054} \times \frac{1}{10000} = 0{,}0483\ \%$$

— Nếu giới hạn được điều chỉnh của DEHP là 0,1 % và hệ số an toàn là 60 %

  — hàm lượng DEHP tối đa trong một mẫu thử (0,0483 %) thấp hơn giới hạn hành động 0,1 % x 0,6 = 0,06 %. Không cần hành động gì thêm và

  — kết quả thử có thể được báo cáo như sau

**Bảng E.1 - Báo cáo thử nghiệm của phép thử tổ hợp**

| Số mẫu thử tổ hợp | Chất thử | Giới hạn được điều chỉnh % | Giới hạn hành động [a] | $w_{avg}$ % | $w_{max}$ % | Kết luận |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.PVC A/PVC B/PVC C | DEHP | 0,1 | 0,06 | 0,015 6 | 0,048 3 | Đạt |
| [a] Giới hạn hành động được tính toán với "hệ số an toàn" 60 %. | | | | | | |

— Nếu giới hạn được điều chỉnh của DEHP là 0,05 % và hệ số an toàn là 60 %

  — hàm lượng DEHP tối đa trong một mẫu thử (0,0483 %) cao hơn giới hạn hành động 0,05 % x 0,6 = 0,03 %. Từng mẫu thử thành phần phải được thử và

  — kết quả thử có thể được báo cáo như sau

**Bảng E.2 - Báo cáo thử nghiệm của phép thử tổ hợp**

| Số mẫu thử tổ hợp | Chất thử | Giới hạn được điều chỉnh % | Giới hạn hành động [a] | $w_{avg}$ % | $w_{max}$ % | Kết luận |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.PVC A/PVC B/PVC C | DEHP | 0,05 | 0,03 | 0,015 6 | 0,048 3 | Thử riêng |
| [a] Giới hạn hành động được tính toán với "hệ số an toàn" 60 %. | | | | | | |

# Phụ lục F

(tham khảo)

## Cơ sở và lý do đưa ra các quy định trong tiêu chuẩn

### F.1 Giới thiệu

Các chất dẻo như polyvinyl clorua (PVC) được sử dụng nhiều trong đồ chơi và sản phẩm dành cho trẻ em. Trong quá trình sản xuất PVC, chất làm mềm như este phtalat có thể được thêm vào để tăng tính dẻo. Do sự gia tăng các lo ngại về ảnh hưởng tiềm ẩn của phtalat đến hocmon nữ, và đến oestrogen môi trường có thể tích tụ trong cơ thể theo chuỗi thức ăn, từ năm 1999, một số nước và khu vực bắt đầu đưa ra các quy định sử dụng một số este phtalat. Một số phương pháp thử phtatlat đã được xây dựng để đáp ứng các yêu cầu của các quy định này. Tuy nhiên, các phương pháp này tương đối khác nhau.

Trong khi chưa có một tiêu chuẩn toàn diện để xác định các este phtalat trong đồ chơi và sản phẩm dành cho trẻ em cũng như sự tồn tại của các este phtalat trong các vật liệu khác ngoài PVC (ví dụ chất dẻo PU, vật liệu dệt, lớp phủ sơn v.v...) tiêu chuẩn này đưa ra phương pháp xác định phtalat áp dụng cho hầu hết các vật liệu.

### F.2 Este phtalat khác trong đồ chơi và sản phẩm dành cho trẻ em

Tiêu chuẩn này đã được chứng minh đầy đủ là có thể áp dụng cho đồ chơi và sản phẩm dành cho trẻ em có chứa các este phtalat khác ngoài DBP, BBP, DNOP, DEHP, DINP và DIDP. Điều quan trọng phải lưu ý là các este phtalat bổ sung có thể được quy định trong từng quốc gia/khu vực riêng.

### F.3 Chuẩn bị mẫu, chiết và phương pháp xác định

Khi lấy mẫu, mẫu có thể được xay hoặc nghiền thành bột, nhưng phải tránh gây nhiễu và nhiễm bẩn chéo.

Một số phương pháp chiết, như chiết Soxhlet, chiết dung môi, chiết hỗ trợ bởi lò vi sóng, chiết siêu âm có thể được sử dụng để chiết phtalat ra khỏi đồ chơi và sản phẩm dành cho trẻ em. Chiết Soxhlet là phương pháp truyền thống hay được sử dụng nhiều nhất để chiết chất hữu cơ khỏi mẫu và thiết bị luôn có sẵn trên thị trường. Chiết dung môi được sử dụng trong phương pháp này là một biến thể của chiết Soxhlet cổ điển để tiếp cận dễ hơn và nhanh hơn với việc chiết mẫu. Hai phương pháp này đã được chứng minh có hiệu quả với việc chiết phtalat. Những kỹ thuật chiết khác có thể được sử dụng thay thế miễn là hiệu quả của phương pháp đó được chứng minh là có thể so sánh với phương pháp được mô tả trong tiêu chuẩn này.

Một số kỹ thuật xác định bằng thiết bị khác như là LC-MS có thể được sử dụng nếu các kỹ thuật thay thế đó được công nhận và cung cấp các kết quả so sánh được.

## F.4 Hiệu chuẩn chuẩn ngoại ES và hiệu chuẩn chuẩn nội IS

Có thể tiến hành hiệu chuẩn chuẩn ngoại ES hoặc hiệu chuẩn chuẩn nội IS. Nhìn chung, hiệu chuẩn chuẩn nội IS đối với phương pháp GC-MS cung cấp các kết quả lặp lại với độ chính xác tốt hơn nhưng kéo dài quy trình thực hiện. Tuy nhiên, trong một số trường hợp hiệu chuẩn chuẩn nội IS có thể bị ảnh hưởng bởi các chất có trong mẫu. Hiệu chuẩn chuẩn ngoại ES đối với phương pháp GC-MS tương đối đơn giản, nhưng phải đặc biệt chú ý để duy trì sự ổn định các điều kiện GC-MS giữa các lần phân tích dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch thử.

Các phòng thử nghiệm có thể lựa chọn phương pháp hiệu chuẩn phù hợp tốt nhất với thực tế của mình. Khi sử dụng hiệu chuẩn chuẩn ngoại ES, phòng thử nghiệm phải đảm bảo và chứng minh sự ổn định của điều kiện thiết bị giữa các lần phân tích dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch thử. Dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch thử phải được bơm vào ở cùng điều kiện và trong thời gian như nhau. Khi hiệu chuẩn chuẩn nội IS được sử dụng, chất chuẩn nội phải không được có trong mẫu thử. Nếu không, phải sử dụng một chất chuẩn nội khác hoặc các phtalat được đánh dấu đồng vị để tránh nhiễu.

## F.5 Các vật liệu có thể chứa este phtalat

Phtalat có thể được tìm thấy trong chất dẻo, vật liệu dệt, lớp phủ hoặc sơn, v.v... trong đồ chơi và sản phẩm dành cho trẻ em. Phtalat thường có trong PVC cũng như các loại chất dẻo khác như polyvinyl axetat (PVA), polyvinylden clorua (PVDC) và polyuretan (PU). PVC được sử dụng trong đồ chơi, sản phẩm dành cho trẻ em và nhiều sản phẩm tiêu dùng khác như dây và cáp cách điện, v.v.... Phtalat có thể được sử dụng như dung môi và/hoặc chất làm dẻo trong sơn, mực, keo, chất làm sạch không khí và các sản phẩm có mùi thơm nhưng thường hay được sử dụng khi sản phẩm cuối yêu cầu phải mềm dẻo, như các thiết kế in trên các trang phục hoặc trong sơn, keo dán hoặc chất phủ trên nền vật liệu mềm dẻo.

Một số loại chất dẻo như polyetylen và polypropylen, thường không chứa chất hóa dẻo nhưng lớp phủ bề mặt và keo dán lại có thể chứa phtalat. Mặc dù một số chất dẻo không cần chất hóa dẻo, nhưng phtalat vẫn được thêm vào và như vậy có thể tìm thấy phtalat trong một số elastome hoặc cao su tổng hợp. Hầu hết sợi tự nhiên và sợi tổng hợp và vật liệu dệt không chứa phtatlat nhưng các thiết kế in, các lớp phủ, chất xử lý bề mặt và các chi tiết dẻo có thể chứa phtalat.

Ví dụ về các vật liệu có chứa phtalate gồm

— PVC và polyme liên quan như polyvinyl axetat (PVA), polyvinylden clorua (PVDC);

— Chất dẻo mềm hoặc dẻo, trừ các polyolefin;

— Cao su mềm hoặc dẻo, trừ cao su silicon và latex tự nhiên;

— Cao su xốp hoặc chất dẻo xốp như PU;

— Lớp phủ bề mặt, lớp phủ không trượt, chất hoàn tất, decal và các hình in;

— Vật liệu dẻo trong trang phục như là đồ mặc ngủ;

— Keo dán và chất chống thấm;

— Vật liệu cách điện.

Ví dụ về các vật liệu thường không chứa phtalat

— Kim loại chưa hoàn thiện;

— Gỗ tự nhiên, trừ lớp tráng phủ và keo dán có trong gỗ;

— Vật liệu dệt làm từ xơ tự nhiên, như bông, len, trừ các phần trang trí được in, lớp phủ chống thấm hoặc các chất xử lý bề mặt khác, lớp phủ ngoài và các vật liệu dẻo (đặc biệt như đồ ngủ);

— Vật liệu dệt làm từ xơ sợi tổng hợp, như polyeste, acrylic và nylon, trừ các phần trang trí được in, lớp phủ chống thấm hoặc các chất xử lý bề mặt khác và các vật liệu dẻo loại trừ các vật liệu dệt có chứa PVC và các polyme liên quan;

— Polyetylen và polypropylen (các polyolefin);

— Cao su silicon và latex tự nhiên;

— Các sản phẩm khoáng như cát , thủy tinh và pha lê dùng để chơi.

## Thư mục tài liệu tham khảo


[1] TCVN 6910-1 (ISO 5725-1), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo. Phần 1: Nguyên tắc và định nghĩa chung.*

[2] TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo. Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn.*

[3] TCVN 6238-3 (ISO 8124-3), *An toàn đồ chơi trẻ em – Phần 3: Giới hạn mức thôi nhiễm của một số nguyên tố độc hại*

[4] GB/T 22048-2008, *Toys and children's products – Determination of phthalate plasticizers in polyvinyl chloride plastic*, China.

[5] TCVN 6238-10:2010 (EN 71-10:2005), *An toàn đồ chơi trẻ em – Phần 10: Hợp chất hoá học hữu cơ - Chuẩn bị và chiết mẫu.*

[6] TCVN 10070:2013 (EN 14372:2004), Đồ dùng trẻ em - Dao kéo và dụng cụ ăn - Yêu cầu an toàn và phương pháp thử.

[7] European Council Directive 2002/657/EC of 12 August 2002 *on the performance of analytical methods and the interpretation of results.*

[8] CPSC-CH-C1001-09.3, *Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates, USA.*

[9] ASTM F 963-11, *Standard Consumer Safety Specification for Toy Safety*, USA.

[10] Product Safety laboratory Book 5 – Laboratory Policies and Procedures Part B: Test methods section, Method C-34, *Determination of phthalates in polyvinyl chloride consumer products,* Canada.

[11] ST.2012, *Toy Safety Standard Part 3: Chemical Properties*, Japan.

[12] *Guidelines for the validation of analytical methods for active constituent, agricultural and veterinaty chemical products*, Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority, Oct.2004.