

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 10943:2015  
ISO/TS 16186:2012**

Xuất bản lần 1

**GIÀY DÉP - CÁC CHẤT CÓ HẠI TIỀM ẨN TRONG GIÀY  
DÉP VÀ CÁC CHI TIẾT CỦA GIÀY DÉP - PHƯƠNG PHÁP  
ĐỊNH LƯỢNG DIMETYL FUMARAT (DMFU) CÓ TRONG  
VẬT LIỆU LÀM GIÀY DÉP**

*Footwear - Critical substances potentially present in footwear and footwear components -  
Test method to quantitatively determine dimethyl fumarate (DMFU) in footwear materials*

**HÀ NỘI - 2015**

**Lời nói đầu**

TCVN 10943:2015 hoàn toàn tương đương với ISO/TS 16186:2012.

TCVN 10943:2015 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 216 Giấy dếp biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

## Giày dép - Các chất có hại tiềm ẩn trong giày dép và các chi tiết của giày dép - Phương pháp định lượng dimethyl fumarat (DMFU) có trong vật liệu làm giày dép

*Footwear – Critical substances potentially present in footwear and footwear components – Test method to quantitatively determine dimethyl fumarate (DMFU) in footwear materials*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định lượng dimethyl fumarat (DMFU) có trong vật liệu làm giày dép, túi hút ẩm và các sản phẩm khác.

Phương pháp thử trong tiêu chuẩn này không áp dụng cho các chi tiết bằng kim loại. Các vật liệu có thể áp dụng phương pháp thử này được cho trong ISO/TR 16178:2012, Bảng 1.

**CHÚ THÍCH** Ở châu Âu, DMFU bị cấm sử dụng trong các sản phẩm chứa chất diệt khuẩn theo Chỉ thị 98/8/EC. Chất này phải được sử dụng cùng với lời cảnh báo để tránh các vấn đề sức khỏe trong phòng thí nghiệm hóa học. Gần đây hơn, Quyết định của ủy ban châu Âu 2009/251/EC yêu cầu các nước thành viên EU bảo đảm là các sản phẩm có chứa chất diệt khuẩn DMFU không được sản xuất và đưa vào thị trường của liên minh châu Âu. Quyết định 2009/251/EC qui định nồng độ tối đa của DMFU có trong các sản phẩm và các chi tiết của sản phẩm là 0,1 mg/kg.

### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 1044 (ISO 4787), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Dụng cụ đo dung tích – Phương pháp thử dung tích và sử dụng*

ISO/TR 16178:2012, *Footwear – Critical substances potentially present in footwear and footwear components (Giày dép – Các chất có hại tiềm ẩn trong giày dép và các chi tiết của giày dép)*

### 3 Nguyên tắc của phương pháp

Mẫu thử được cắt thành các miếng nhỏ và chiết bằng axeton trong một lọ nhỏ đậy kín ở nhiệt độ qui định trong bể siêu âm. Ở bước này, hai qui trình khác nhau được đề xuất, việc sử dụng qui trình nào tùy thuộc vào vật liệu được thử:

- Qui trình thứ nhất, không làm sạch và cô đặc dịch chiết, có thể sử dụng đối với các mẫu cho phổ sắc ký đơn giản, ví dụ: vật liệu dệt;
- Qui trình thứ hai, làm sạch và cô đặc dịch chiết, có thể sử dụng đối với các mẫu có hiệu ứng chất nền phức hợp, ví dụ: da.

### 4 Thuốc thử

#### 4.1 Qui định chung

Các chất được nêu trong Bảng 1 phải được sử dụng ở cấp tinh khiết qui định (ít nhất 99,5 %).

**Bảng 1 – Thuốc thử**

Số	Chất	Số CAS <sup>a)</sup>
1	Dimetyl fumarat	624-49-7
2	Dimetyl maleat	624-48-6
3	d2-DMFU Dimetyl fumarat	23057-98-9
4	Axeton	67-64-1
<sup>a</sup> Mã số hóa học của các chất		

#### 4.2 Dung dịch gốc và dung dịch làm việc

##### 4.2.1 Dung dịch gốc của chất chuẩn nội (1 g/l)

Cân 10 mg d2-DMFU cho vào bình định mức 10 ml và cho thêm axeton đến vạch định mức. Chuyển lượng chất này vào lọ 10 ml màu hổ phách có nút bằng PTFE và giữ ở 4 °C.

##### 4.2.2 Dung dịch làm việc axeton với chất chuẩn nội (1 mg/l)

Chuẩn bị dung dịch này bằng cách pha loãng dung dịch gốc của chất chuẩn nội với axeton theo tỷ lệ 1:1 000.

##### 4.2.3 Dung dịch gốc (1 g/l)

Cân 50 mg dimetyl fumarat và 50 mg dimetyl maleate, với độ chính xác 0,1 mg, cho vào bình định mức 50 ml, và cho thêm axeton đến vạch định mức.

#### 4.2.4 Dung dịch làm việc axeton của dimetyl fumarat và dimetyl maleate (1 mg/l)

Chuẩn bị dung dịch này bằng cách pha loãng dung dịch gốc với axeton theo tỷ lệ 1:1 000.

### 5 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng thiết bị, dụng cụ thông thường và dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh, theo TCVN 1044 (ISO 4787), cùng với thiết bị, dụng cụ sau:

5.1 Cân phân tích, có độ chính xác tối thiểu 0,1 mg.

5.2 Lọ thủy tinh 40 ml, có thể đậy kín.

5.3 Bể siêu âm, có thể điều chỉnh nhiệt độ.

5.4 Bộ lọc màng PTFE có lỗ rỗng 0,45  $\mu\text{m}$ .

5.5 Các lọ mẫu, 1 ml và nút PTFE.

5.6 GC-MS (sắc ký khí – khối phổ).

Có thể sử dụng các kỹ thuật khác, miễn là chứng minh được là có thể thực hiện ít nhất các tính năng phân tích tương tự.

### 6 Lấy mẫu

Trong giấy dép, phải thử mũ giấy và mẫu thử kết hợp giữa lót mũ giấy và lót mặt.

Mẫu thử chỉ là một loại vật liệu (da, vật liệu dệt hoặc polyme).

Cắt các mẫu thử đồng nhất bằng vật liệu dệt, da hoặc polyme thành các miếng có chiều dài cạnh lên đến 0,5 cm. Có thể sử dụng các mẫu thử sấy khô mà không cần xử lý.

### 7 Cách tiến hành

#### 7.1 Cách tiến hành chuẩn

##### 7.1.1 Chiết

Cân 1,000 g mẫu trong lọ thủy tinh 40 ml (5.2), thêm 1 ml dung dịch chất chuẩn nội (4.2.2) và 9 ml axeton, và đậy kín lọ. Chiết mẫu ở 60 °C trong 1 h trong bể siêu âm. Sau khi để nguội đến nhiệt độ phòng, lọc dung dịch này (nếu cần thiết) qua bộ lọc màng PTFE (5.4). Chuyển phần chiết vào lọ GC-MS và đậy kín bằng nút PTFE.

##### 7.1.2 Dung dịch hiệu chuẩn của dimetyl fumarat và dimetyl maleat

Chuẩn bị dung dịch làm việc (1  $\mu\text{g/ml}$ ) bằng cách pha loãng theo tỷ lệ 1:1 000 dung dịch gốc của dimetyl fumarat và dimetyl maleat (4.2.3). Từ dung dịch này, tạo ra các dung dịch chuẩn hỗn hợp dimetyl fumarat và dimetyl maleat có nồng độ 0,005  $\mu\text{g/ml}$ , 0,01  $\mu\text{g/ml}$ , 0,05  $\mu\text{g/ml}$  và 0,1  $\mu\text{g/ml}$ , và chất chuẩn nội có nồng độ 0,1  $\mu\text{g/ml}$ .

## **TCVN 10943:2015**

Để sử dụng cho mục đích này, 5 µl, 10 µl, 50 µl và 100 µl dung dịch làm việc dimetyl fumarat và dimetyl maleat (4.2.4), và 100 µl dung dịch làm việc axeton với chất chuẩn nội (4.2.2) cho vào bình và định mức đến 1 000 µl bằng axeton trong các lọ mẫu.

Với cách tiến hành này, nồng độ tương ứng với mức điều chỉnh tối đa 0,1 mg/kg là 10 ppb.

### **7.2 Cách tiến hành cho chất nền phức hợp**

#### **7.2.1 Chiết**

Cân 1,000 g mẫu cho vào lọ thủy tinh 40 ml (5.2). Cho thêm 100 µl dung dịch chuẩn nội (4.2.2) và 9,9 ml axeton, và đậy kín lọ. Chiết mẫu ở 60 °C trong 1 h trong bể siêu âm.

#### **7.2.2 Các bước làm sạch**

Chuyển 5 ml dịch chiết vào một ống hình nón và làm giảm xuống khoảng 0,2 ml dưới dòng khí nitơ nhẹ.

Hoàn nguyên phần chiết đến 1 ml bằng *n*-hexan.

Làm sạch phần chiết trong hộp Florisil (2 g/6 ml) bằng cách tiến hành sau:

##### **a) Điều hòa**

6 ml *n*-hexan

Thêm dung dịch mẫu vào hộp

##### **b) Rửa**

2 ml *n*-hexan

2 ml *n*-hexan/axeton, tỷ lệ 80/20 (thể tích/thể tích)

Hai phần này được loại bỏ.

##### **c) Rửa giải**

4 ml *n*-hexan/axeton 80/20 (thể tích/thể tích)

Dịch chiết này được làm giảm xuống 0,5 ml dưới dòng khí nitơ nhẹ, lọc (nếu cần thiết) qua bộ lọc màng PTFE và chuyển sang lọ GC-MS.

#### **7.2.3 Dung dịch hiệu chuẩn dimetyl fumarat và dimetyl maleat**

Bảng 2 đưa ra phương pháp dùng để chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn dimetyl fumarat và dimetyl maleat.

**Bảng 2 – Các dung dịch hiệu chuẩn dimethyl fumarat và dimethyl maleat**

Chuẩn	L1	L2	L3	L4	L5
Thể tích dung dịch làm việc axeton của dimethyl fumarat và dimethyl maleat (4.2.4)	50 µl	100 µl	150 µl	200 µl	250 µl
Thể tích dung dịch làm việc axeton của chất chuẩn nội (4.2.2)	100 µl	100 µl	100 µl	100 µl	100 µl
Thể tích axeton (thể tích axeton cần thiết để tạo dung lượng tổng 1 ml)	850 µl	800 µl	750 µl	700 µl	650 µl
Nồng độ dimethyl fumarat và dimethyl maleat	50 µg/l	100 µg/l	150 µg/l	200 µg/l	250 µg/l
Nồng độ chất chuẩn nội trong dung dịch chuẩn tương ứng	100 µg/l	100 µg/l	100 µg/l	100 µg/l	100 µg/l

Với cách tiến hành này, nồng độ tương ứng với mức điều chỉnh tối đa 0,1 mg/kg là 100 ppb.

## 8 Xác định bằng GC-MS

### 8.1 Phương pháp đo

Có thể sử dụng các phương pháp thử được công nhận khác ngoài phương pháp thử được nêu trong tiêu chuẩn này miễn là đạt được độ chụm và giới hạn phát hiện (xem 8.3 và 8.4) tương đương.

Yêu cầu khác là phải tách hoàn toàn dimethyl fumarat và dimethyl maleat để tránh các kết quả xác định sai bởi dimethyl maleat.

Xem ví dụ trong Phụ lục A.

### 8.2 Độ chụm

Dựa trên nghiên cứu liên phòng bởi 11 phòng thí nghiệm tham gia (xem Phụ lục B), phân tích tổng thể, gồm chuẩn bị mẫu và xác định bằng GC-MS, có độ lặp lại (VK) 10 % ở khoảng nồng độ giữa 0,7 mg/kg và 0,8 mg/kg (chất hút ẩm, da và vật liệu dệt).

### 8.3 Giới hạn phát hiện

Giới hạn phát hiện phải thấp hơn giới hạn quy định là 0,1 mg/kg. Có thể giảm nồng độ của dung dịch mẫu hoặc giảm thể tích chiết.

## 9 Báo cáo thử nghiệm

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

- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Tất cả các chi tiết cần thiết để nhận biết đầy đủ mẫu được thử;

**TCVN 10943:2015**

- c) Cách tiến hành được sử dụng (chuẩn hoặc chất nền phức hợp)
- d) Xác định dimetyl fumarat được chiết;
- e) Bất kỳ sai khác nào, theo thỏa thuận hoặc lý do khác, so với cách tiến hành qui định.



**Phụ lục A**  
(tham khảo)  
**Ví dụ**

**A.1 Phương pháp đo – Ví dụ 1****A.1.1 Thông số đo**

Cột:	35 % phenyl-65 % dimetyl polysiloxan, 15 m x 0,25 mm x 0,5 $\mu$ m.
Khí mang:	Heli; lưu lượng: 1 ml/min, không phân dòng.
Chương trình nhiệt độ:	100 °C trong 1,5 min. đến 180 °C ở tốc độ gia nhiệt 40 °C/min đến 300 °C ở tốc độ gia nhiệt 50 °C/min Đẳng nhiệt: 2,5 min.
Nhiệt độ bơm:	250 °C.
Nhiệt độ đường truyền:	280 °C
Thể tích bơm:	1 $\mu$ l.
Dò MS:	SIM (phương pháp xác định phổ) – các tín hiệu m/z, xem Bảng A.1

**A.1.2 Hiệu chuẩn và tính****Bảng A.1 – Thời gian lưu và tín hiệu m/z**

Số	Chất	Thời gian lưu	m/z
1	Dimetyl fumarat	2,27	113/59/85
2	d2-DMFU	2,27	115
3	Dimetyl maleat	2,50	113/59/85

Phương pháp đo được thực hiện theo Điều 8 và các dữ liệu được sử dụng để định lượng.

Đường chuẩn được xây dựng bởi các tín hiệu MS của mảnh chính, 113, theo những nồng độ khác nhau của các mẫu chuẩn.

Việc định lượng được thực hiện theo phương pháp sử dụng chất chuẩn nội.

Việc xác định các hợp chất đích khác nhau được thực hiện bằng cách so sánh giữa thời gian lưu và các khối lượng thu được và các dữ liệu của các chất tham chiếu.

## TCVN 10943:2015

### A.2 Phương pháp đo – Ví dụ 2

DMFU được phân tích bởi sắc ký khí-khối phổ trên tứ cực đơn/MS sử dụng chế độ SIM/SCAN đồng thời.

Cột: DB-35MS (hoặc tương đương 35 % phenyl-65 % dimetyl polysiloxan),  
30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m.

Khí mang: Heli.

Chương trình nhiệt độ: 50 °C trong 2 min.  
đến 110 °C ở tốc độ gia nhiệt 6 °C/min  
đến 310 °C ở tốc độ gia nhiệt 30 °C/min  
Đường đẳng nhiệt: 4 min.

Nhiệt độ bơm: 250 °C ở kiểu chia dòng có thể tích bơm 1  $\mu$ l.

Nhiệt độ đường truyền: 280 °C

Thể tích bơm: 1  $\mu$ l.

Dò MS: SIM (phương pháp xác định phổ) – tín hiệu m/z, xem Bảng A.1

Vận hành tứ cực đơn MS ở chế độ SIM/SCAN đồng thời.

Khoảng SCAN khối lượng là từ 50 amu đến 160 amu.

Đối với chế độ SIM tập trung vào các ion, xem Bảng A.2.

**Bảng A.2 – Các ion định lượng**

Hợp chất	ion
Dimetyl fumarat	113 (định lượng)
	85 (định tính)
d2-DMFU	115 (định lượng)
Dimetyl maleat	113 (định lượng)
	85 (định tính)

**Phụ lục B**  
(tham khảo)  
**Độ tin cậy của phương pháp**

Các dữ liệu sau đạt được bởi 11 phòng thử nghiệm trong thử nghiệm liên phòng

**Bảng B.1 – Kết quả thử nghiệm liên phòng**

Thông số	Da	Vật liệu dệt	Silic oxit	Keo
Số lượng phòng thí nghiệm tham gia	11	11	11	11
Số dữ liệu ngoại biên	0	0	1	0
Số lượng phòng thí nghiệm sau khi loại bỏ dữ liệu ngoại biên	11	11	10	11
Giá trị trung bình $\bar{x}$ , mg/kg	0,69	0,66	0,83	0,52
VK độ lặp lại, $VK_r$ , %	10	11	9	14
VK độ tái lập, $VK_R$ , %	26	34	18	21

Các dữ liệu sau đạt được trong thử nghiệm liên phòng thứ hai thực hiện bởi một nhóm phòng thí nghiệm.

**Bảng B.2 – Kết quả thử nghiệm liên phòng**

Thông số	Da	Vật liệu dệt
Số lượng phòng thí nghiệm tham gia	28	29
Số dữ liệu ngoại biên	0	1
Số lượng phòng thí nghiệm sau khi loại bỏ dữ liệu ngoại biên	28	28
Giá trị trung bình $\bar{x}$ , mg/kg	1,49	26,9
Độ lệch chuẩn	0,72	6,91