

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 10942:2015
ISO/TS 16181:2011**

Xuất bản lần 1

**GIÀY DÉP - CÁC CHẤT CÓ HẠI TIỀM ẨN TRONG GIÀY
DÉP VÀ CÁC CHI TIẾT CỦA GIÀY DÉP - XÁC ĐỊNH
PHTALAT CÓ TRONG VẬT LIỆU LÀM GIÀY DÉP**

*Footwear - Critical substances potentially present in footwear and footwear components -
Determination of phthalates in footwear materials*

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 10942:2015 hoàn toàn tương đương với ISO/TS 16181:2011. ISO/TS 16181:2011 đã được rà soát và phê duyệt lại vào năm 2015 với bố cục và nội dung không thay đổi.

TCVN 10942:2015 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.

Lời giới thiệu

Phtalat thường được sử dụng làm chất hóa dẻo trong polyme. Mối quan tâm đến độc tố gia tăng do các ảnh hưởng tiềm ẩn như các chất phá hủy nội tiết và một số phtalat được liệt kê là độc khi tái chế. Mức độ công khai rộng rãi sẽ đảm bảo việc sử dụng các phtalat sẽ tiếp tục quan tâm đến người tiêu dùng.

Phtalat có thể gây ra tranh luận bởi vì liều lượng cao của nhiều phtalat đã cho thấy tác động đến nội tiết tố trong các nghiên cứu trên loài gặm nhấm. Nghiên cứu trên các loài gặm nhấm ở liều lượng lớn, phtalat đã cho thấy sự tổn hại đến gan, thận, phổi, và các thử nghiệm đang được thực hiện.

Tiêu chuẩn này kêu gọi việc sử dụng các chất và/hoặc quy trình có thể làm tổn thương đến sức khỏe nếu không lưu ý đến các cảnh báo phù hợp. Tiêu chuẩn này chỉ đề cập đến sự phù hợp về kỹ thuật và không quy định trách nhiệm pháp lý của người sử dụng có liên quan đến sức khỏe và an toàn ở giai đoạn bất kỳ.

Giày dép - Các chất có hại tiềm ẩn trong giày dép và các chi tiết của giày dép - Xác định phtalat có trong vật liệu làm giày dép

Footwear - Critical substances potentially present in footwear and footwear components - Determination of phthalates in footwear materials

CẢNH BÁO AN TOÀN – Người sử dụng tiêu chuẩn này phải thành thạo với việc thực hành trong phòng thí nghiệm thông thường. Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề an toàn, nếu có, chỉ liên quan đến việc sử dụng tiêu chuẩn này. Người sử dụng phải thiết lập biện pháp thực hành đảm bảo an toàn và vệ sinh, tuân thủ các điều kiện qui định của quốc gia.

QUAN TRỌNG – Điều rất cần thiết là các phép thử trong tiêu chuẩn này phải được thực hiện bởi người được đào tạo phù hợp.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định sự có mặt của các hợp chất phtalat. Phương pháp này có thể áp dụng cho tất cả các loại vật liệu làm giày dép.

CHÚ THÍCH 1 Phương pháp thử trong tiêu chuẩn này cũng có thể sử dụng để xác định các chất hóa dẻo khác, ngoài các chất được liệt kê trong 3.2, tùy thuộc vào yêu cầu.

CHÚ THÍCH 2 ISO/TR 16178 qui định rõ các vật liệu liên quan đến phương pháp xác định này.

2 Nguyên tắc

Mục đích của phương pháp thử là chiết phtalat có trong vật liệu làm giày dép, ví dụ: da, vật liệu dệt, polyme, vật liệu tráng phủ hoặc vật liệu khác. Phương pháp này sử dụng thiết bị chiết với dung môi là n-hexan/axeton.

Tổng hàm lượng chất hóa dẻo phtalat chiết được bằng n-hexan/axeton tính theo khối lượng mẫu khi sử dụng sắc ký khí-khối phổ (GC-MS) để xác định và định lượng từng phtalat riêng lẻ.

3 Thiết bị, dụng cụ và thuốc thử

3.1 Thiết bị, dụng cụ

3.1.1 Cân, độ chính xác 1 mg.

TCVN 10942:2015

3.1.2 Bình, 50 ml.

3.1.3 Bộ sinh hàn làm mát bằng nước

3.1.4 Thiết bị gia nhiệt chống tia lửa/thiết bị cách thủy

3.1.5 Bể siêu âm

3.1.6 Thiết bị chiết vi sóng

3.1.7 Nồi hơi hoặc bộ cô quay

3.1.8 Bình định mức được hiệu chuẩn có thể tích phù hợp

Tránh tiếp xúc trực tiếp giữa các mẫu thử và dụng cụ thủy tinh và/hoặc thiết bị sử dụng để giảm thiểu sự nhiễm bẩn chéo. Dụng cụ thủy tinh, sau khi rửa, phải được rửa lại bằng axit nitric 0,1 N và cuối cùng bằng axeton, axeton/metanol và/hoặc cyclohexan. Sấy khô ở 110 °C trong 1 h.

CẢNH BÁO – Hơi của các dung môi hữu cơ có khả năng gây cháy cao, đặc biệt là ở nhiệt độ cao. Để nguội các dụng cụ thủy tinh trước khi sử dụng.

3.1.9 Thiết bị sắc ký khí có detector chọn lọc khối lượng (GC-MS).

3.2 Thuốc thử

Nếu không có qui định khác, chỉ sử dụng các thuốc thử có cấp phân tích đã được công nhận.

3.2.1 Nước, chưng cất hoặc có độ tinh khiết tương đương.

3.2.2 n-Hexan, số CAS¹⁾: 110-54-3.

3.2.3 Di-iso-nonyl phtalat (DINP), số CAS: 28553-12-0 hoặc 68515-48-0.

3.2.4 Di-(2-ethylhexyl) phtalat (DEHP), số CAS: 117-81-7.

3.2.5 Di-n-octyl phtalat (DNOP), số CAS: 117-84-0.

3.2.6 Di-iso-decyl phtalat (DIDP), số CAS: 26761-40-0 hoặc 68515-49-1.

3.2.7 Butyl benzyl phtalat (BBP), số CAS: 85-68-7.

3.2.8 Di-butyl phtalat (DBP), số CAS: 84-74-2.

3.2.9 Di-cyclohexyl phtalat (DCHP), số CAS: 84-61-7, chất chuẩn nội.

3.2.10 Axeton, số CAS: 67-64-1.

3.2.11 Hỗn hợp n-hexan/axeton, 80 %/20 % phần thể tích.

3.2.12 Di-isobutyl phtalat (DIBP), số CAS: 84-69-5.

¹⁾ Mã số hóa học của các chất

4 Lấy mẫu

Mẫu thử gồm một vật liệu đơn lẻ lấy từ giấy dép, ví dụ: da, vật liệu dệt, polyme, vật liệu tráng phủ hoặc các vật liệu khác. Quá trình chuẩn bị mẫu phải bao gồm việc lấy các vật liệu riêng biệt từ giấy dép, và sự chuẩn bị mẫu thử tạo ra các miếng càng nhỏ càng tốt (nhưng nhỏ nhất là 4 mm).

CHÚ THÍCH Có thể nghiền mẫu.

5 Cách tiến hành

5.1 Chuẩn bị dung dịch

5.1.1 Chuẩn bị dung dịch chuẩn nội

Chuẩn bị dung dịch gốc 500 µg/ml của chất chuẩn nội trong n-hexan.

5.1.2 Dung dịch chuẩn

Chuẩn bị một loạt các dung dịch chuẩn gốc riêng của từng phthalat trong n-hexan, như trong Bảng 1.

Bảng 1 – Các dung dịch gốc

Phthalat	DIDP	DINP	DBP	BBP	DNOP	DEHP	DIBP
Nồng độ, µg/ml	1 000	1 000	200	200	200	200	200

Từ các dung dịch chuẩn gốc, chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn phthalat tương ứng trong n-hexan

Sử dụng ít nhất năm dung dịch pha loãng phù hợp của các bộ hiệu chuẩn để dựng các đồ thị hiệu chuẩn, thêm vào từng dung dịch một lượng chất chuẩn nội phù hợp và thực hiện phân tích GC-MS.

CHÚ THÍCH DIDP và DINP xen phủ trong biểu đồ sắc ký; các ion đích lựa chọn được chỉ rõ trong Phụ lục A.

5.2 Quy trình chiết

5.2.1 Quy định chung

Chuẩn bị một lượng dung dịch chuẩn nội phù hợp.

5.2.2 Mẫu trắng

Đối với từng loạt thử nghiệm, phải chuẩn bị mẫu trắng. Để chuẩn bị mẫu trắng, toàn bộ quy trình (chiết theo 5.2.3 hoặc 5.2.4 và phân tích GC-MS) phải được thực hiện trong bình thủy tinh 50 ml (3.1.2) mà không có mẫu.

5.2.3 Chiết siêu âm

Cân chính xác ($2,0 \pm 0,1$) g các miếng nhỏ của mẫu thử đại diện cho vào trong bình thủy tinh 50 ml (3.1.2) được lắp van teflon. Thêm 40 ml n-hexan/axeton (3.2.11) để làm ướt toàn bộ mẫu thử.

Chiết phthalat trong bể siêu âm (3.1.5) trong 1 h ở 50 °C và chuyển dịch chiết sang bình định mức 50 ml (3.1.8) sau khi lọc hoặc quay li tâm.

TCVN 10942:2015

Cho thêm n-hexan đến vạch định mức.

Chuyển một lượng pha hữu cơ đã biết vào trong lọ nhỏ đựng mẫu GC, thêm một lượng phù hợp dung dịch chuẩn nội và thực hiện phân tích GC-MS. Nếu cần thiết, chuẩn bị thêm các dung dịch pha loãng từ dung dịch gốc và lặp lại cách phân tích sau khi thêm một lượng phù hợp dung dịch chuẩn nội.

5.2.4 Chiết vi sóng

Cân chính xác $(2,0 \pm 0,1)$ g các miếng nhỏ của mẫu đại diện cho vào trong lọ bằng polytetrafluoroetylen (PTFE). Thêm một lượng hỗn hợp n-hexan/axeton (3.2.11) vừa đủ để làm ướt toàn bộ mẫu thử.

Chiết phtalat trong thiết bị chiết vi sóng. Các thông số sau có thể sử dụng làm cơ sở để tối ưu hóa quá trình chiết:

- Nguồn điện: 600 W;
- Thời gian: 15 min;
- Nhiệt độ: 100 °C;
- Áp suất: 10 bars (1 MPa).

Chuyển phần chiết vào trong bình định mức 50 ml. Cho thêm n-hexan đến vạch định mức.

Chuyển một lượng đã biết vào trong lọ nhỏ đựng mẫu GC, thêm một lượng phù hợp dung dịch chuẩn nội và thực hiện phân tích GC-MS. Nếu cần thiết, chuẩn bị thêm các dung dịch pha loãng từ dung dịch gốc và lặp lại cách phân tích sau khi thêm một lượng phù hợp dung dịch chuẩn nội.

5.3 Tính kết quả

Từ đồ thị hiệu chuẩn, xác định hàm lượng của từng phtalat, P , tính bằng phần trăm, hiệu chỉnh đối với diện tích peak chất chuẩn nội, và nội suy nồng độ phtalat tính bằng microgam trên mililit, hiệu chỉnh các phần pha loãng. Lấy nồng độ mẫu thử trừ đi nồng độ mẫu trắng (xem 5.2.2), theo công thức (1).

$$P = \frac{V \times (c_s \times c_b)}{m \times 1000} \quad (1)$$

trong đó

- V là thể tích của bình định mức, tính bằng mililit
- m là khối lượng mẫu thử được hiệu chỉnh, tính bằng gam;
- c_b là nồng độ của từng phtalat riêng rẽ trong dung dịch mẫu trắng, tính bằng microgam trên mililit;
- c_s là nồng độ của từng phtalat riêng rẽ trong dung dịch mẫu thử, được hiệu chỉnh cho các phần pha loãng, tính bằng microgam trên mililit;

6 Báo cáo thử nghiệm

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

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Tất cả các chi tiết cần thiết để nhận biết đầy đủ mẫu được thử;
- c) Mô tả thiết bị chiết;
- d) Tỷ lệ phần trăm khối lượng của từng phthalat riêng rẽ được liệt kê có trong vật liệu hóa dẻo hoặc vật liệu thử;
- e) Bất kỳ sai khác nào, theo thỏa thuận hoặc lý do khác, so với qui trình thử qui định.

Phụ lục A

(tham khảo)

Thiết bị sắc ký khí-khối phổ (GC-MS) phù hợp, phương pháp thử và dữ liệu độ chính xác để xác định các chất hóa dẻo phthalat

A.1 Qui định chung

Thiết bị, cột và các điều kiện vận hành dưới đây được cho là phù hợp:

Thiết bị: Dụng cụ chọn lọc khối lượng (MS) sắc ký khí 6890 (GC), bốn cực.

Cột: phenyl methyl siloxan 5 % đối với MS; chiều dài 30 m; đường kính trong 0,32 mm và độ dày màng 0,25 μm .

Khí mang: heli.

Lưu lượng: 2,0 ml/min.

Nhiệt độ bơm: 250 $^{\circ}\text{C}$, chế độ không phân dòng hoặc phân dòng.

Thể tích bơm: 1,0 μl .

Chương trình nhiệt độ: 150 $^{\circ}\text{C}$ trong 1 min.
tăng đến 250 $^{\circ}\text{C}$ ở tốc độ gia nhiệt 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
tăng đến 290 $^{\circ}\text{C}$ ở tốc độ gia nhiệt 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
đường đẳng nhiệt 5,00 min.
tổng thời gian chương trình: 34 min.

Nhiệt độ đường truyền: 290 $^{\circ}\text{C}$

Chế độ MS: Va đập electron

Các ion định lượng điển hình đối với chất hóa dẻo phthalat được cho trong Bảng A.1.

Bảng A.1 – Các ion định lượng điển hình đối với chất hóa dẻo phtalat

Chất hóa dẻo phtalat	Ion đích	Q1	Q2
Di-butyl phtalat (DBP)	149	223	205
Butyl benzyl phtalat (BBP)	149	206	238
Di-(2-ethylhexyl) phtalat (DEHP)	149	167	279
Di- <i>n</i> -octyl phtalat (DNOP)	149	279	261
Di-iso-nonyl phtalat (DINP)	293	149	127
Di-iso-decyl phtalat (DIDP)	307	149	141
Di-cyclohexyl phtalat (DCHP) (chất chuẩn nội)	149	167	249
Di-isobutyl phtalat (DIBP)	149	223	205

Tùy thuộc vào loại thiết bị sử dụng, có thể cần thiết lập các điều kiện vận hành phù hợp.

A.2 Giới hạn phát hiện và dữ liệu độ chính xác

Các giới hạn phát hiện để phân tích GC-MS đối với este phtalat được cho trong Bảng A.2.

Bảng A.2 – Giới hạn phát hiện khi phân tích các este phtalat bằng GC-MS

Este phtalat	DIDP	DINP	DBP	BBP	DNOP	DEHP	DCHP
Giới hạn phát hiện, µg/ml	3,0	2,5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Các dữ liệu về độ lặp lại, r , trên sáu lần phân tích vật liệu tham chiếu polyvinylchlorua (PVC) là $(38,62 \pm 0,83) \%$ đối với hệ số tương đối $C_{V,rel} = \pm 2 \%$.

Các dữ liệu về độ lặp lại, r , trên sáu lần phân tích của mẫu vật phẩm cho giá trị trung bình là $(20,5 \pm 0,71) \%$ đối với hệ số tương đối $C_{V,rel} = \pm 3 \%$ đối với các mẫu tương tự.

CHÚ THÍCH Hệ số biến thiên, C_v , là tỷ số của độ sai lệch chuẩn với giá trị trung bình [xem TCVN 8244-1 (ISO 3534-1)].

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 8244 (ISO 3534-1), *Thống kê học – Từ vựng và ký hiệu – Phần 1: Thuật ngữ chung về thống kê và thuật ngữ dùng trong xác suất*
 - [2] ISO/TR 16178, *Footwear – Critical substances potentially present in footwear and footwear components*
 - [3] TCVN 10070:2013 (EN 14372:2004), *Đồ dùng trẻ em – Thìa, đĩa và dụng cụ ăn – Yêu cầu an toàn và phương pháp thử*
 - [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
-