

**Lời nói đầu**

TCVN 6238 - 11 : 2010 hoàn toàn tương đương với EN 71 - 11 : 2005.

TCVN 6238 - 11 : 2010 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 181 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.

Bộ TCVN 6238, An toàn đồ chơi trẻ em, gồm các phần sau:

- TCVN 6238-1 : 2008 (ISO 8124-1 : 2000, Amd.1 : 2007, Amd.2 : 2007), Phần 1: Các khía cạnh an toàn liên quan đến tính chất cơ lý;
- TCVN 6238-2 : 2008 (ISO 8124-2 : 2007), Phần 2 : Yêu cầu chống cháy;
- TCVN 6238-3 : 2008 (ISO 8124-3 : 1997), Phần 3: Mức giới hạn xâm nhập của các độc tố;
- TCVN 6238-4 : 1997 (EN 71-4 : 1990), Phần 4: Bộ đồ chơi thực nghiệm về hoá học và các hoạt động liên quan;
- TCVN 6238-5 : 1997 (EN 71-5 : 1993), Phần 5: Bộ đồ chơi hóa học ngoài bộ đồ chơi thực nghiệm;
- TCVN 6238-6 : 1997 (EN 71-6 : 1994), Phần 6: Yêu cầu về biểu tượng cảnh báo tuổi trẻ em không được sử dụng;
- TCVN 6238-9 : 2010 (EN 71-9 : 2005), Phần 9: Hợp chất hoá học hữu cơ - Yêu cầu chung;
- TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 : 2005), Phần 10: Hợp chất hoá học hữu cơ - Chuẩn bị và chiết mẫu;
- TCVN 6238-11 : 2010 (EN 71-11 : 2005), Phần 11: Hợp chất hoá học hữu cơ - Phương pháp phân tích.

**An toàn đồ chơi trẻ em –****Phần 11: Hợp chất hoá học hữu cơ – Phương pháp phân tích**

*Safety of toy –*

*Part 11: Organic chemical compounds – Methods of analysis*

**1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này quy định các phương pháp phân tích dịch chiết từ đồ chơi và vật liệu đồ chơi được chuẩn bị theo quy trình lấy mẫu qui định trong TCVN 6238-10 (EN 71-10), để đánh giá sự phù hợp với các yêu cầu hoá học quy định trong TCVN 6238-9 (EN 71-9).

Tiêu chuẩn này quy định các phương pháp phân tích để nhận dạng và xác định các nhóm hóa chất hữu cơ sau:

- Chất chống cháy
- Chất màu
- Amin thơm sơ cấp
- Monome và dung môi
- Chất bảo quản gỗ
- Chất bảo quản
- Chất làm dẻo.

**CHÚ THÍCH 1** Các phương pháp xác định formaldehyt có trong các chi tiết bằng vật liệu dệt tiếp xúc được của đồ chơi; chi tiết bằng giấy tiếp xúc được và chi tiết bằng gỗ liên kết với nhựa tiếp xúc được của đồ chơi được quy định trong TCVN 6238-9 (EN 71-9).

**CHÚ THÍCH 2** Phương pháp xác định formaldehyt tự do được sử dụng dưới dạng chất bảo quản được quy định trong TCVN 6238-10 (EN 71-10).

## **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 6238-9 : 2010 (EN 71-9 : 2005), *An toàn đồ chơi trẻ em - Phần 9: Hợp chất hoá học hữu cơ Yêu cầu chung.*

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.*

TCVN 4851: 1989 (ISO 3696: 1987), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*

## **3 Thuật ngữ và định nghĩa**

Trong tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

### **3.1**

**Giới hạn xác định (action limit)**

Giới hạn thông thường có thể đạt được của việc định lượng một chất cụ thể sử dụng phương pháp phân tích qui định.

### **3.2**

**Địch chiết (aqueous migrate)**

Chất lỏng thu được từ quá trình chiết vật liệu đồ chơi theo quy trình quy định trong Điều 6 cũ TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 : 2005).

### **3.3**

**Phần mẫu thử (test portion)**

Phần của mẫu phòng thí nghiệm được chuẩn bị để phân tích.

### **3.4**

**Vật liệu đồ chơi (toy material)**

Vật liệu để làm đồ chơi và các chi tiết của đồ chơi.

**CHÚ THÍCH** Định nghĩa này khác với định nghĩa được nêu trong EN 71-3.

## **4 Cảnh báo về môi trường, sức khoẻ và an toàn**

Khi xây dựng tiêu chuẩn này, đã có cân nhắc đến việc hạn chế tối thiểu các tác động đến môi trường do việc sử dụng các phương pháp phân tích này.

Người sử dụng tiêu chuẩn phải có trách nhiệm sử dụng các kỹ thuật an toàn và thích hợp khi xử lý các vật liệu trong phương pháp phân tích được quy định trong tiêu chuẩn.

- Tham vấn nhà sản xuất về các chi tiết cụ thể như bảng số liệu an toàn của vật liệu và các khuyến nghị khác.
- Sử dụng kính và áo bảo hộ trong tất cả các khu vực thí nghiệm.
- Cẩn thận với các chất độc và/hoặc gây ung thư.
- Sử dụng tủ hút khí chuẩn bị các dung môi hữu cơ.
- Các dung môi phải được loại bỏ phù hợp với các yêu cầu về môi trường.

## 5 Phương pháp phân tích

### 5.1 Qui định chung

Tất cả các hóa chất sử dụng để phân tích phải là loại tinh khiết phân tích hoặc nếu không có sẵn thì dùng loại có độ tinh khiết kỹ thuật cao nhất. Nước phải là loại 3 theo qui định trong TCVN 4851 (ISO 3696) hoặc loại tương đương và không có chất cần phân tích.

Các dụng cụ thủy tinh định mức phải có độ chính xác cấp A.

Phương pháp phân tích các hợp chất hóa học có trong đồ chơi và vật liệu đồ chơi mà các giới hạn được nêu trong các bảng từ Bảng 2 A đến 2 I của TCVN 6238-9 : 2010 (EN 71-9 : 2005) phải được thực hiện theo quy trình lấy mẫu qui định trong TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 : 2005) và phương pháp phân tích được quy định trong tiêu chuẩn này. Các phương pháp phân tích thay thế khác chỉ được chấp nhận khi các phương pháp này đạt được độ chính xác và độ chụm như của các phương pháp được nêu trong tiêu chuẩn này; có độ nhạy tương xứng; và đã được công nhận là cho các kết quả tương đương với kết quả của phương pháp chuẩn.

### 5.2 Chất chống cháy

**CHÚ THÍCH** Các phương pháp xác định ete pentabromodiphenyl và ete octabromodiphenyl tuân theo chỉ thị 2003/11/EC của Hội đồng Châu Âu về xác định vật liệu dệt của đồ chơi.

#### 5.2.1 Nguyên tắc

Chất chống cháy được xác định trong dịch chiết axetonitril của vật liệu đồ chơi bằng phương pháp sắc ký lỏng với detector khối phổ và hệ điot (LC-DAD-MS), sử dụng phương pháp hiệu chuẩn chuẩn ngoại.



**5.2.2 Chất chuẩn, thuốc thử và dung môi**

**5.2.2.1 Chất chuẩn**

5.2.2.1.1 Ete pentabromodiphenyl<sup>1</sup>, Số CAS 32534-81-9.

5.2.2.1.2 Ete octabromodiphenyl<sup>2</sup>, Số CAS 32536-52-0.

5.2.2.1.3 Tri-*o*-cresyl photphat, Số CAS 78-30-8.

5.2.2.1.4 Tris(2-chloroetyl) photphat, Số CAS 115-96-8.

**5.2.2.2 Thuốc thử và dung môi**

5.2.2.2.1 Axetonitril

5.2.2.2.2 Dicometan

5.2.2.2.3 Amoni axetat khan

5.2.2.2.4 Axit axetic băng

5.2.2.2.5 Amoni axetat, dung dịch nước 10 mmol/l, pH 3,6.

Cho (0,77 ± 0,01) g amoni axetat (5.2.2.2.3) vào bình định mức 1 000 ml, thêm 980 ml nước và điều chỉnh pH đến 3,6 ± 0,1 bằng axit axetic băng và thêm nước đến vạch mức.

**5.2.2.3 Dung dịch chuẩn gốc (100 mg/l)**

Cân (10 ± 1) mg từng chất chống cháy (5.2.2.1), chính xác đến 0,1 mg, cho vào bình định mức 100 ml. Thêm 25 ml axetonitril (5.2.2.2.1) và trộn đều để hòa tan hỗn hợp. Đặt bình vào bể siêu âm trong 10 min để hòa tan hoàn toàn hỗn hợp. Thêm axetonitril đến vạch mức.

Thường xuyên kiểm tra sự ổn định của dung dịch chuẩn gốc đã trộn đều. Dung dịch này có thể bền vững trong 6 tháng khi để ở nơi tối tại (4 ± 2) °C.

**5.2.3 Thiết bị, dụng cụ**

**Thiết bị sắc ký lỏng với detector khối phổ và hệ đọt**

Các điều kiện LC-DAD-MS sau đây là phù hợp cho việc xác định các chất chống cháy:

<sup>1</sup> Chất này cũng được biết là oxit pentabromodiphenyl.

<sup>\*</sup> Không có yêu cầu cho chất này trong TCVN 6238-9 (EN 71-9).

<sup>2</sup> Chất này cũng được biết là oxit octabromodiphenyl.

Cột :	C18, 80 Å, 3,5 µm, có nắp đậy ở hai đầu (Zorbax Eclipse XDB <sup>3</sup> hoặc tương đương); 2,1 mm x 150 mm
Cột bảo vệ :	C18, 80 Å, 4 mm x 2,0 mm
Pha động A :	Dung dịch amoni axetat, 10 mmol/l, pH 3,6 (5.2.2.2.5)
Pha động B :	Axetonitril
Gradient:	xem Bảng 1
Thể tích bơm:	5 µl
Thời gian chạy:	45 min
Tốc độ dòng :	0,3 ml/min
Kiểu DAD :	240 nm ± 20 nm
Khoảng DAD :	200 nm đến 800 nm
Ống phun :	200 Kpa
Khí khô :	10 l/min
Khoảng MS:	110 m/z đến 500 m/z
Kiểu MS :	quét dương
Độ ion hóa :	ESI+
Phân mảnh	80 V

Bảng 1 – Chương trình gradient

Thời gian min	Pha động A %	Pha động B %
0	60	40
7	40	60
17	2	98
35	2	98
45	60	40

## 5.2.4 Cách tiến hành

### 5.2.4.1 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị một dãy dung dịch hiệu chuẩn các chất chống cháy được pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc (5.2.2.3) với nồng độ lần lượt là: 1,0 mg/l, 2,0 mg/l, 4,0 mg/l và 8,0 mg/l axetonitril.

<sup>3</sup> Zorbax Eclipse XDB là một ví dụ về sản phẩm có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của CEN.

## TCVN 6238-11 : 2010

### 5.2.4.2 Xác định

Tiến hành xác định bằng phương pháp sắc kí lỏng sử dụng các điều kiện nêu trong 5.2.3. Bơm dung dịch hiệu chuẩn (5.2.4.1) và dịch chiết thu được theo 8.1.1 trong TCVN 6238-10 (EN 71-10).

### 5.2.4.3 Nhận dạng

Đối với nhận dạng dương tính, hệ số tinh khiết của pic phải đạt được ít nhất 85 %.

### 5.2.5 Tính nồng độ chất phân tích

Từ biểu đồ hiệu chuẩn được xây dựng từ các dung dịch hiệu chuẩn, xác định nồng độ của chất chống cháy trong dịch chiết axetonitril.

Tính nồng độ chất chống cháy trong mẫu theo công thức sau:

$$C [mg / kg] = \frac{C_{c, dm} [mg / l]}{A} \times 10 \quad (1)$$

trong đó

$C_{c, dm}$  là nồng độ của chất chống cháy trong dịch chiết axetonitril;

A là khối lượng của phần mẫu thử lấy để phân tích (xem 8.1.1 trong TCVN 6238-10 (EN 71-10), tính bằng gam.

### 5.2.6 Giới hạn và độ chụm

Bảng 2 – Giới hạn và độ chụm

Thành phần	Giới hạn xác định mg/kg	RSD % tại 5 mg/l (tương đương 50 mg/kg trong mẫu)	Hiệu suất thu hồi % tại 100 mg/kg từ vải dệt
Ete pentabromodiphenyl (tổng số 3 đồng phân)	*	2,0	103
Ete octabromodiphenyl (tổng số 4 đồng phân)	*	1,2	99
Tri- <i>o</i> -cresyl photphat	50	2,4	69
Tris(2-chloroetyl) photphat	50	2,6	102

\* Giới hạn trong Chỉ thị 2003/11/EC là 0,1 % theo khối lượng (1 000 mg/kg)

Hệ số tương quan ( $r$ ): > 0,995

### 5.2.7 Báo cáo thử nghiệm

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

a) mô tả và nhận dạng sản phẩm và vật liệu được thử;

- b) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- c) nhận dạng chất chống cháy trong dịch chiết của phân mẫu thử;
- d) lượng của mỗi chất chống cháy trong vật liệu đồ chơi được biểu thị bằng nồng độ (mg/kg);
- e) bất cứ sai khác nào so với qui trình thử đã quy định;
- f) ngày thử.

### 5.3 Chất màu

#### 5.3.1 Nguyên tắc

Chất màu trong dịch chiết của vật liệu đồ chơi được nhận dạng và bán định lượng bằng phương pháp sắc ký lỏng với detector hệ diot (LC-DAD). Nếu kết quả nhận dạng dương tính thì có thể xác nhận lại bằng cách sử dụng phương pháp sắc ký lỏng khối phổ (LC-MS).

#### 5.3.2 Chất chuẩn, thuốc thử và dung môi

**CHÚ THÍCH** Vật liệu tinh khiết cho các chất màu này không có sẵn và thành phần của chúng có thể thay đổi. Đối với mỗi phép phân tích cần phải định rõ nguồn cung cấp chất màu thích hợp.

##### 5.3.2.1 Chất chuẩn<sup>4</sup>

###### 5.3.2.1.1 Disperse Blue 1 (Xanh phân tán 1), C.I. 64500

Ví dụ: Sigma Aldrich 21 564-3

###### 5.3.2.1.2 Disperse Blue 3 (Xanh phân tán 3), C.I. 61505

Ví dụ: Sigma Aldrich 21 565-1

###### 5.3.2.1.3 Disperse Blue 106 (Xanh phân tán 106)

Ví dụ: Fluka 28241

###### 5.3.2.1.4 Disperse Blue 124 (Xanh phân tán 124)

Ví dụ: Fluka 21620

###### 5.3.2.1.5 Disperse Yellow 3 (Vàng phân tán 3), C.I. 11855

Ví dụ: Sigma Aldrich 21 568-6

###### 5.3.2.1.6 Disperse Orange 3 (Cam phân tán 3), C.I. 11005

Ví dụ: Sigma Aldrich 36 479-7

###### 5.3.2.1.7 Disperse Orange 37 (Cam phân tán 37)

<sup>4</sup> Các nguồn cung cấp chất màu được đề cập là ví dụ về các sản phẩm phù hợp có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của CEN.

**TCVN 6238-11 : 2010**

Ví dụ: Fluka 21603

**5.3.2.1.8 Disperse Red 1 (Đỏ phân tán 1), C.I. 11110**

Ví dụ: Sigma Aldrich 34 420-6

**5.3.2.1.9 Solvent Yellow 1 (Vàng dung môi 1), C.I. 11000**

Ví dụ: Sigma Aldrich 18 636-8

**5.3.2.1.10 Solvent Yellow 2 (Vàng dung môi 2), C.I. 11020**

Ví dụ: Sigma Aldrich 11 449-9

**5.3.2.1.11 Solvent Yellow 3 (Vàng dung môi 3), C.I. 11160**

Ví dụ: Sigma Aldrich 12 158-8

**5.3.2.1.12 Basic Red 9 (Đỏ Bazo 9), C.I. 425000**

Ví dụ: Sigma Aldrich 21 559-7

**5.3.2.1.13 Basic Violet 1 (Tím Bazo1), C.I. 42535**

Ví dụ: Sigma Aldrich 19 809-9

**5.3.2.1.14 Basic Violet 3 (Tím Bazo3), C.I. 42555**

Ví dụ: Sigma Aldrich 86 099-9

**5.3.2.1.15 Acid Red 26 (Đỏ Axit 26), C.I. 16150**

Ví dụ: Sigma Aldrich 19 976-1

**5.3.2.1.16 Acid Violet 49 (Tím Axit 49), C.I. 42640**

Ví dụ: Sigma Aldrich S334294

**5.3.2.2 Thuốc thử và dung môi**

**5.3.2.2.1 Dung dịch tetrabutylamoni hydroxit, 40 % trong nước**

**5.3.2.2.2 Axit xitric**

**5.3.2.2.3 Amoni axetat, khan**

**5.3.2.2.4 Axetonitril**

**5.3.2.2.5 Tetrahydrofuran**

**5.3.2.2.6 Etanol, nguyên chất**

**5.3.2.2.7 Amoni hydroxit, xấp xỉ 35 % (phần thể tích)**

**5.3.2.2.8 Axit axetic băng**

**5.3.2.2.9 Amoni axetat, 10 mmol/l dung dịch nước, pH 3,6**

Cho  $(0,77 \pm 0,01)$  g amoni axetat (5.3.2.2.3) vào bình định mức 1 000 ml, thêm 980 ml nước, điều chỉnh pH đến  $3,6 \pm 0,1$  bằng axit axetic băng và thêm nước đến vạch mức.

#### 5.3.2.2.10 Dung dịch tetrabutylamoni hydroxit đệm xitrat

Cho  $(13,6 \pm 0,1)$  g dung dịch tetrabutylamoni hydroxit (5.3.2.2.1) và  $(2,8 \pm 0,1)$  g Axit xitric vào bình định mức 1 000 ml, thêm 980 ml nước, điều chỉnh pH đến  $9,0 \pm 0,1$  bằng amoni hydroxit (5.3.2.2.7) và thêm nước đến vạch mức.

### 5.3.3 Dung dịch chuẩn

#### 5.3.3.1 Quy định chung

Khi chuẩn bị các dung dịch gốc của từng chất màu, phải tính đến độ tinh khiết. Bảo quản các dung dịch chuẩn gốc trong tủ lạnh ở nhiệt độ  $(4 \pm 2)$  °C.

#### 5.3.3.2 Dung dịch chuẩn gốc (50 µg/ml), hỗn hợp 1

Cân  $(5 \pm 1)$  mg từng chất màu được liệt kê dưới đây, chính xác đến 0,1 mg, cho vào bình định mức 100 ml. Thêm 50 ml etanol (5.3.2.2.6) và trộn đều để hòa tan. Đặt bình vào bể siêu âm trong 15 min để hòa tan hoàn toàn. Thêm etanol đến vạch mức.

- Disperse Blue 1 (Xanh phân tán 1)
- Disperse Blue 106 (Xanh phân tán 106)
- Disperse Blue 124 (Xanh phân tán 124)
- Disperse Orange 3 (Cam phân tán 3)
- Disperse Orange 37 (Cam phân tán 37)
- Solvent Yellow 1 (Vàng dung môi 1)
- Solvent Yellow 2 (Vàng dung môi 2)
- Solvent Yellow 3 (Vàng dung môi 3)
- Basic Red 9 (Đỏ Bazơ 9)
- Basic Violet 1 (Tím Bazơ1)
- Basic Violet 3 (Tím Bazơ3)

#### 5.3.3.3 Dung dịch chuẩn gốc (50 µg/ml), hỗn hợp 2

Cân  $(5 \pm 1)$  mg từng chất màu được liệt kê dưới đây, chính xác đến 0,1 mg, cho vào bình định mức 100 ml. Thêm 50 ml etanol và trộn đều để hoà tan. Đặt bình vào bể siêu âm trong 15 min để hòa tan hoàn toàn. Thêm etanol đến vạch mức.

- Disperse Blue 3 (Xanh phân tán 3)
- Disperse Yellow 3 (Vàng phân tán 3)

## TCVN 6238-11 : 2010

- Disperse Red 1 (Đỏ phân tán 1)
- Acid Red 26 (Đỏ axit 26)
- Acid Red 49 (Đỏ axit 49)

### 5.3.4 Thiết bị, dụng cụ

#### 5.3.4.1 Phễu lọc màng PTFE, 0,45 µm

#### 5.3.4.2 Bể siêu âm

#### 5.3.4.3 Thiết bị sắc ký lỏng với detector hệ diode

Các điều kiện LC-DAD sau đây là thích hợp đối với việc phân tích chất màu:

Cột :	C18, 100 Å, 5 µm có nắp đậy, (Luna C18(2) <sup>5</sup> hoặc tương đương), 250 mm x 4,6 mm
Cột bảo vệ:	2 x C18, 100 Å, 5 µm có nắp đậy, (Luna C18(2) <sup>5</sup> hoặc tương đương)
Nhiệt độ cột :	25 °C
Pha động A :	Dung dịch tetrabutylamoni hydroxit đệm xitrat (5.3.2.2.10)
Pha động B :	Tetrahydrofuran
Pha động C :	Axetonitril
Gradient:	xem Bảng 3
Thời gian chạy :	45 min
Tốc độ dòng :	0,8 ml/min
Thể tích bơm :	5 µl đến 50 µl
Thời gian phân tích :	35 min
Khoảng bước sóng :	275 nm đến 780 nm
Hệ số tách vạch	4,8 nm
Tốc độ thu phổ :	1 phổ/s

Bảng 3 – Chương trình gradient

Thời gian min	Pha động A %	Pha động B %	Pha động C %
0	80,0	10,0	10,0
2,50	80,0	10,0	10,0
30,0	5,0	48,0	47,0
35,0	5,0	48,0	47,0
45,0	80,0	10,0	10,0

<sup>5</sup> Luna C18(2) ví dụ về sản phẩm phù hợp có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của CEN.

### 5.3.5 Cách tiến hành

#### 5.3.5.1 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị hai dãy dung dịch hiệu chuẩn chất màu từ các dung dịch chuẩn gốc của hỗn hợp 1 (5.3.3.2) và hỗn hợp 2 (5.3.3.3) tại các nồng độ 1 mg/l, 2 mg/l, 3 mg/l, 4 mg/l và 5 mg/l trong etanol.

#### 5.3.5.2 Xác định

Tiến hành xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng sử dụng các điều kiện được nêu trong 5.3.4.3. Bơm dung dịch hiệu chuẩn của cả hỗn hợp 1 và hỗn hợp 2 (5.3.5.1) và pha etanol nhận được theo 8.1.3, 8.2.1, 8.3.1, 8.4.1, 8.5.1, 8.6.1, 8.7.1, 8.8.1 hoặc 8.9.1 trong TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 : 2005).

#### 5.3.5.3 Nhận dạng

Đối với nhận dạng dương tính, hệ số tinh khiết của pic phải đạt được ít nhất 85 %.

### 5.3.6 Tính nồng độ chất phân tích

Từ biểu đồ hiệu chuẩn được xây dựng từ các dung dịch hiệu chuẩn, xác định nồng độ của chất màu trong dịch chiết etanol.

Tính nồng độ chất màu trong mẫu thử theo công thức sau:

$$C [mg / kg] = \frac{C_{c.m} [mg / l]}{A} \times D \quad (2)$$

trong đó

$C_{c.m}$  là nồng độ của chất màu trong dịch chiết etanol;

$A$  là khối lượng của phần mẫu thử lấy để phân tích [xem 8.1.3, 8.2.1, 8.3.1, 8.4.1, 8.5.1, 8.6.1, 8.7.1, 8.8.1 hoặc 8.9.1 trong TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10:2005)], tính bằng gam;

$D$  là hệ số pha loãng, thông thường là 10, xem 8.5 trong TCVN 6238-10:2010 (EN 71-10 : 2005) đối với các mẫu vật liệu đồ chơi dạng chất lỏng.



## 5.3.7 Giới hạn và độ chụm

Bảng 4 – Giới hạn và độ chụm

Chất	Giới hạn xác định mg/kg	RSD % tại 5 mg/l (tương đương 10 mg/kg trong một mẫu)
Disperse Blue 1 (Xanh phân tán 1)	10	1,8
Disperse Blue 3 (Xanh phân tán 3)	10	4,9
Disperse Blue 106 (Xanh phân tán 106)	10	4,4
Disperse Blue 124 (Xanh phân tán 124)	10	2,2
Disperse Yellow 3 (Vàng phân tán 3)	10	0,3
Disperse Orange 3 (Cam phân tán 3)	10	1,6
Disperse Orange 37 (Cam phân tán 37)	10	2,8
Disperse Red 1 (Đỏ phân tán 1)	10	1,8
Solvent Yellow 1 (Vàng dung môi 1)	10	1,1
Solvent Yellow 2 (Vàng dung môi 2)	10	1,1
Solvent Yellow 3 (Vàng dung môi 3)	10	1,6
Basic Red 9 (Đỏ bazơ 9)	10	1,1
Basic Violet 1 (Tím bazơ 1)	10	1,5
Basic Violet 3 (Tím bazơ 3)	10	1,0
Acid Red 26 (Đỏ axit 26)	10	2,1
Acid Violet 49 (Tím axit 49)	10	1,4

Hệ số tương quan ( $r$ ): > 0,995

## 5.3.8 Thông tin bổ sung

## 5.3.8.1 Thư viện phổ LC-DAD

Cần phải thiết lập một thư viện phổ của tất cả các thuốc nhuộm được liệt kê trong 5.3.2.1, sử dụng chương trình phần mềm đang được dùng để chạy sắc ký lỏng. Nếu có thể, ghi lại chi tiết về thời gian lưu, bước sóng Lambda max của mỗi chất màu cùng với số liệu tinh khiết của pic.

Người ta đã quan sát thấy một số chất màu phân tách thành hai hoặc nhiều pic sắc ký. Các chất màu đó là C.I. Acid Red 26 (Axit đỏ 26), C.I. Disperse Blue 3 (Xanh phân tán 3), C.I. Acid Violet 49 (Tím axit 49) và C.I. Basic Violet 1 (Tím bazơ 1). Để mô tả những pic này, phương pháp LC-MS đã được xây dựng song song với phương pháp LC-DAD. Các điều kiện sử dụng cho phân tích LC-MS được mô tả chi tiết trong Phụ lục C.

## 5.3.9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau.

a) miêu tả và nhận dạng sản phẩm và vật liệu được thử;

- b) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- c) nhận dạng các chất màu có trong dịch chiết etanol của phần mẫu thử;
- d) khối lượng của mỗi chất màu trong vật liệu đồ chơi được biểu thị bằng nồng độ (mg/kg);
- e) có tiến hành phép thử xác nhận hay không và nếu có thì nêu kỹ thuật đã sử dụng và kết quả;
- f) bất kỳ sai khác nào so với quy trình thử đã quy định;
- g) ngày thử.

## 5.4 Các amin thơm sơ cấp

### 5.4.1 Nguyên tắc

Các amin thơm trong các dịch chiết của vật liệu đồ chơi được xác định bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC-MS) sử dụng phương pháp hiệu chuẩn chuẩn ngoại kết hợp với chuẩn nội thích hợp.

### 5.4.2 Chất chuẩn, thuốc thử và dung môi

#### 5.4.2.1 Chất chuẩn

##### 5.4.2.1.1 Benzidin

##### 5.4.2.1.2 Anilin

##### 5.4.2.1.3 2-Naphtylamin

##### 5.4.2.1.4 3,3'-Diclobenzidin

##### 5.4.2.1.5 3,3'-Dimetoxybenzidin

##### 5.4.2.1.6 3,3'-Dimetylbenzidin

##### 5.4.2.1.7 2-Metoxyanilin

##### 5.4.2.1.8 o-Toluidin

##### 5.4.2.1.9 4-Cloroanilin

#### 5.4.2.2 Thuốc thử và dung môi

##### 5.4.2.2.1 Axetonitri

##### 5.4.2.2.2 Ete *tert*-butyl metyl

##### 5.4.2.2.3 *n*-Hexan

##### 5.4.2.2.4 Chromabond XTR (kieselguhr hạt xốp)<sup>6</sup>

<sup>6</sup> Chromabond XTR là ví dụ về sản phẩm phù hợp có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của CEN.

**5.4.2.3 Dung dịch chuẩn gốc (100 mg/l)**

Cân (10 ± 1) mg mỗi amin thơm (5.4.2.1), chính xác đến 0,1 mg, cho vào bình định mức 100 ml. Thêm 25 ml axetonitril (5.4.2.2.1) và trộn đều để hoà tan hỗn hợp. Đặt bình vào bể siêu âm trong 10 min cho hỗn hợp tan hoàn toàn và thêm axetonitril đến vạch mức.

Kiểm tra thường xuyên tính ổn định của hỗn hợp dung dịch chuẩn gốc. Dung dịch này có thể bền vững trong 6 tháng khi để ở nơi tối tại (4 ± 2) °C.

**5.4.3 Thiết bị, dụng cụ**

**5.4.3.1 Bể siêu âm**

**5.4.3.2 Máy lắc Vortex®**

**5.4.3.3 Máy ly tâm**

**5.4.3.4 Thiết bị sắc ký khí khối phổ**

Đảm bảo rằng thiết bị sắc ký khí phải được làm sạch hoàn toàn trước khi phân tích vì việc xác định các amin thơm bằng kỹ thuật này bị ảnh hưởng bởi các chất nhiễm bẩn. Người ta khuyến nghị rằng ống nạp mẫu phải được khử hoạt tính và sử dụng một cột amin riêng biệt.

Các điều kiện GC-MS sau là phù hợp cho việc xác định các amin thơm sơ cấp:

Buồng bơm:

Kiểu: Không chia dòng 0,5 min

Khí mang: Heli 0,8 ml/min

Nhiệt độ buồng bơm: 250 °C

Thể tích bơm: 2 µl

Cột: 5 % diphenylpolysiloxan / 95 % dimethylpolysiloxan, (Amin RTX-5<sup>7</sup> hoặc tương đương), 30 m x 0,25 mm (ID) x 0,25 µm (độ dày màng)

Chương trình nhiệt độ: 60°C (3 min) – 7°C/min – 280°C (4 min) – 10°C/min – 300°C (2 min)

Detector: MSD

Nhiệt độ dòng chuyển: 280 °C

Khoảng quét detector: 70 m/z đến 400 m/z.

**Ion định lượng**

Chọn ion phân tử làm ion mục tiêu đối với mỗi amin thơm sau và xác nhận bằng hai ion định tính.

<sup>7</sup> Amin RTX-5 là ví dụ về sản phẩm phù hợp có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của CEN.

Bảng 5 – Các ion định tính và mục tiêu

Chất	Ion mục tiêu	Định tính 1	Định tính 2
	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>
<i>o</i> -Toluidin	106	107	77
2-Methoxyanilin	108	123	80
4-Cloroanilin	127	129	92
2-Naphtylamin	143	115	118
Benzidin	184	183	185
Anilin	93	92	94
3,3'-Dimetylbenzidin	212	213	106
3,3'-Diclobenzidin	252	254	126
3,3'-Dimetoxibenzenidin	244	201	229

#### 5.4.4 Cách tiến hành

##### 5.4.4.1 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị một dãy các dung dịch hiệu chuẩn amin thơm từ dung dịch chuẩn gốc (5.4.2.3) tại các nồng độ 1 mg/l, 2,5 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l trong ete *tert*-butyl metyl.

Dung dịch hiệu chuẩn phải được chuẩn bị mới hàng ngày.

##### 5.4.4.2 Xác định

Tiến hành xác định bằng phương pháp sắc ký khí sử dụng các điều kiện được nêu trong 5.4.3.4. Bơm dung dịch hiệu chuẩn (5.4.4.1) và dịch chiết ete *tert*-butyl metyl nhận được theo 8.1.4, 8.2.2, 8.3.2, 8.4.2, 8.5.2, 8.6.2, 8.7.2, 8.8.2 hoặc 8.9.2 trong TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10:2005).

##### 5.4.5 Tính nồng độ chất phân tích

Từ biểu đồ hiệu chuẩn được xây dựng từ các dung dịch hiệu chuẩn, xác định nồng độ của amin thơm sơ cấp trong dịch chiết ete *tert*-butyl metyl.

Tính nồng độ các amin thơm sơ cấp trong mẫu thử theo công thức sau:

$$C [mg / kg] = \frac{C_{c, dm} [mg / l] \times V [ml]}{A} \quad (3)$$

trong đó

$C_{c, dm}$  là nồng độ của amin thơm sơ cấp trong dịch chiết ete *tert*-butyl metyl;

$V$  là thể tích dịch chiết ete *tert*-butyl metyl, tính bằng ml;

$A$  là khối lượng của phần mẫu thử phân tích (xem 8.1.4, 8.2.2, 8.3.2, 8.4.2, 8.5.2, 8.6.2, 8.7.2, 8.8.2 hoặc 8.9.2 trong TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 : 2005), tính bằng g.

## 5.4.6 Giới hạn và độ chụm

Bảng 6 – Giới hạn và độ chụm

Chất	Giới hạn xác định mg/kg	RSD % tại 5 mg/l (tương đương 5 mg/kg trong mẫu)	Hiệu suất thu hồi % tại 2,5 mg/l
o-Toluidin	5	3,7	93
2-Metoxyanilin	5	3,2	95
4-Cloroanilin	5	3,8	87
2-Naphtylamin	5	2,3	84
Benzidin	5	3,2	85
Anilin	5	5,0	102
3,3'-Dimethylbenzidin	5	1,9	82
3,3'-Diclobenzidin	5	2,6	81
3,3'-Dimetoxybenzidin	5	3,0	77

Hệ số tương quan ( $r$ ): > 0,995

## 5.4.7 Thông tin bổ sung

Do bản chất phân cực của một số amin, điều kiện sắc ký sạch rất quan trọng. Dẫn xuất dịch chiết vật liệu đồ chơi sử dụng trifluoroacetic anhydrit (TFAA) hoặc N-metyl-bis (trifluoroacetamid) (MBTFA) có thể giải quyết được vấn đề này.

Trong quá trình chuẩn bị mẫu và chiết vật liệu đồ chơi để phân tích các amin thơm sơ cấp có khả năng các thuốc nhuộm azo cũng bị chiết cùng. Các thuốc nhuộm đó có thể phân hủy thành các amin thơm trong quá trình phân tích sắc ký khí. Nếu kết quả thu được của một amin thơm sơ cấp được qui định trong Bảng 6 từ dịch chiết vật liệu đồ chơi có màu lớn hơn giới hạn xác định thì cần phải xác định rõ xem amin đó có phải phát sinh từ sự phân hủy của chất màu azo hay không. Ngoại trừ anilin, điều này có thể chỉ ra sự tồn tại của một thuốc nhuộm azo bị cấm trong vật liệu dệt và da của đồ chơi theo pháp luật của châu Âu.

CHÚ THÍCH 1 Tham khảo Chỉ thị 2002/61/EC của Ủy Ban Châu Âu.

CHÚ THÍCH 2 Có thể xác định các amin thơm sơ cấp bằng phương pháp LC-DAD hoặc LC-MS thích hợp được công nhận.

## 5.4.8 Báo cáo thử nghiệm

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

- mô tả và nhận dạng sản phẩm và vật liệu được thử;
- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- nhận dạng các amin thơm sơ cấp trong dịch chiết ete *tert*-butyl metyl của phân mẫu thử;

- d) lượng của mỗi amin thơm sơ cấp được xác định trong vật liệu đồ chơi, tính bằng nồng độ (mg/kg);
- e) bất kỳ sai khác nào so với quy trình đã qui định;
- f) ngày thử.

## 5.5 Monome và dung môi

**CHÚ THÍCH** Trong tiêu chuẩn này có sáu phương pháp xác định các monome và dung môi (từ 5.5.1 đến 5.5.6).

### 5.5.1 Phương pháp xác định acrylamit

#### 5.5.1.1 Nguyên tắc

Acrylamit được xác định trong dịch chiết nước của vật liệu đồ chơi bằng phương pháp sắc ký lỏng với detector hệ điốt (LC-DAD), không có chuẩn bị mẫu và dẫn xuất.

#### 5.5.1.2 Chất chuẩn

##### 5.5.1.2.1 Acrylamit

##### 5.5.1.2.2 Dung dịch chuẩn gốc acrylamit trong nước, 1 000 mg/l.

#### 5.5.1.3 Thiết bị và dụng cụ

##### Thiết bị sắc ký lỏng với detector hệ điốt

Các điều kiện LC-DAD dưới đây là thích hợp cho việc phân tích acrylamit:

Cột :	C18, 100Å, 5 µm, (Nucleosil 100-5 C <sub>18</sub> <sup>®</sup> hoặc tương đương), 250 mm x 3 mm
Nhiệt độ cột :	25 °C
Dung môi rửa giải:	Nước khử ion
Tốc độ dòng :	0,85 ml/min
Thể tích bơm :	100 µl
Thời gian chạy :	10 min
Bước sóng DAD :	198 nm

#### 5.5.1.4 Cách tiến hành

##### 5.5.1.4.1 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị một dãy dung dịch hiệu chuẩn acrylamit từ dung dịch chuẩn gốc acrylamit (5.5.1.2.2) tại các nồng độ 0,02 mg/l, 0,04 mg/l, 0,08 mg/l, 0,2 mg/l và 0,4 mg/l trong nước.

##### 5.5.1.4.2 Xác định

Cho một phần dịch chiết nước thu được theo 6.4 của TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 :2005) vào lọ nhỏ 2 ml và đậy bằng nắp vặn.

<sup>®</sup> Nucleosil 100-5 C<sub>18</sub> là một ví dụ về sản phẩm có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của CEN.

## TCVN 6238-11 : 2010

Tiến hành xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng sử dụng các điều kiện mô tả trong 5.5.1.3. Bơm các dung dịch hiệu chuẩn (5.5.1.4.1) và dịch chiết nước.

### 5.5.1.5 Tính nồng độ chất phân tích

Từ biểu đồ hiệu chuẩn được xây dựng từ các dung dịch hiệu chuẩn, xác định nồng độ của acrylamit trong dung dịch nước (mg/l).

### 5.5.1.6 Giới hạn và độ chụm

**Bảng 7 – Giới hạn và độ chụm**

Chất	Giới hạn xác định trong dịch chiết nước mg/l	RSD % tại 0,02 mg/l
Acrylamit	0,02	0,6

Hệ số tương quan ( $r$ ): > 0,995

### 5.5.1.7 Báo cáo thử nghiệm

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

- mô tả và nhận dạng sản phẩm và vật liệu được thử;
- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- kết quả phân tích acrylamit trong dịch chiết nước của vật liệu đồ chơi, tính bằng nồng độ (mg/l);
- bất kỳ sai khác nào so với quy trình thử đã qui định;
- ngày thử.

## 5.5.2 Phương pháp xác định phenol và bisphenol A

### 5.5.2.1 Nguyên tắc

Phenol và bisphenol A được xác định trong dịch chiết nước của vật liệu đồ chơi bằng phương pháp sắc ký lỏng với detector huỳnh quang và hệ điốt (LC-DAD-FLD).

### 5.5.2.2 Chất chuẩn, thuốc thử và dung môi

#### 5.5.2.2.1 Chất chuẩn

##### 5.5.2.2.1.1 Phenol

**CHÚ THÍCH** Phenol phải không màu hoặc có màu vàng nhạt. Không sử dụng nếu phenol có màu hồng.

##### 5.5.2.2.1.2 Bisphenol A

##### 5.5.2.2.2 Dung môi

Metanol

### 5.5.2.2.3 Dung dịch chuẩn

#### 5.5.2.2.3.1 Dung dịch chuẩn gốc phenol (1 000 mg/l)

Cân (100 ± 10) mg phenol, chính xác đến mg, cho vào bình định mức 100 ml. Hòa tan và thêm metanol đến vạch mức.

#### 5.5.2.2.3.2 Dung dịch chuẩn gốc bisphenol A (1 000 mg/l)

Cân (100 ± 10) mg bisphenol A, chính xác đến mg, cho vào bình định mức 100 ml. Hòa tan và thêm metanol đến vạch mức.

### 5.5.2.3 Thiết bị, dụng cụ

#### Thiết bị sắc ký lỏng với detector huỳnh quang và hệ điốt (FLD)

Các điều kiện LC-DAD-FLD dưới đây là thích hợp cho việc phân tích phenol và bisphenol A:

Cột:	C18, 100 Å, 5 µm, (Nucleosil 100-5 C <sub>18</sub> <sup>®</sup> hoặc tương đương), 250 mm x 4 mm
Nhiệt độ cột :	20 °C
Pha động :	Metanol: nước = 65 : 35; isocratic
Tốc độ dòng:	0,8 ml/min
Thể tích bơm:	40 µl
Detector:	
Đối với phenol: DAD:	274 nm
Đối với bisphenol A: FLD:	Bước sóng kích thích, Ex = 275 nm Bước sóng phát xạ, Em = 313 nm

CHÚ THÍCH Hai detector được kết nối theo dây, DAD ở đầu.

### 5.5.2.4 Cách tiến hành

#### 5.5.2.4.1 Dung dịch hiệu chuẩn

CHÚ THÍCH Các dung dịch nước của phenol và bisphenol A ổn định trong khoảng thời gian 3 tuần khi để ở nơi tối tại nhiệt độ (4 ± 2) °C.

##### 5.5.2.4.1.1 Phenol

Chuẩn bị một dãy các dung dịch hiệu chuẩn phenol từ dung dịch chuẩn gốc phenol (5.5.2.2.3.1) tại nồng độ 1 mg/l, 3 mg/l, 7,5 mg/l, 15 mg/l và 45 mg/l trong nước.

##### 5.5.2.4.1.2 Bisphenol A

Chuẩn bị một dãy các dung dịch hiệu chuẩn bisphenol A từ dung dịch chuẩn gốc bisphenol A (5.5.2.2.3.2) tại các nồng độ 0,01 mg/l, 0,05 mg/l, 0,1 mg/l, 0,2 mg/l và 0,5 mg/l trong nước.

<sup>®</sup> Nucleosil 100-5 C<sub>18</sub> là một ví dụ về sản phẩm có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của CEN.



5.5.2.4.2 Xác định

Cho một phần dịch chiết nước thu được theo 6.4 trong TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 : 2005) hoặc dịch chiết thu được theo 8.2.3, 8.5.3, 8.7.3 hoặc 8.9.3 trong TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 : 2005) vào lọ 2 ml và đậy bằng nắp vận.

Tiến hành xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng sử dụng các điều kiện được miêu tả trong 5.5.2.3. Bơm các dung dịch hiệu chuẩn (5.5.2.4.1) và dịch chiết nước.

5.5.2.5 Tính nồng độ chất phân tích

Từ biểu đồ hiệu chuẩn được xây dựng từ các dung dịch hiệu chuẩn, xác định nồng độ của phenol và bisphenol A trong dịch chiết nước (mg/l), hoặc nồng độ của phenol (dưới dạng chất bảo quản) trong dịch chiết (mg/l).

Tính nồng độ khối lượng của phenol (dưới dạng chất bảo quản) trong mẫu thử theo công thức sau:

$$C [mg / kg] = \frac{C_{c, dm} [mg / l]}{A} \times 15 \quad (4)$$

Trong đó

$C_{c, dm}$  là nồng độ của phenol trong dịch chiết;

$A$  là khối lượng của phần mẫu thử lấy để phân tích [xem 8.2.3, 8.5.3, 8.7.3 hoặc 8.9.3 của TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 : 2005)], tính bằng gam.

5.5.2.6 Giới hạn và độ chụm

Bảng 8 – Giới hạn và độ chụm

Chất	Giới hạn trong dịch chiết nước mg/l	RSD %
Phenol (dưới dạng monome)	15	0,3 tại 15 mg/l
Phenol (dưới dạng chất bảo quản)	10 mg/kg (Giới hạn xác định trong vật liệu đồ chơi)	
Bisphenol A	0,1	1,5 tại 0,03 mg/l

Hệ số tương quan (r): > 0,995

5.5.2.7 Báo cáo thử nghiệm

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

- a) mô tả và nhận dạng sản phẩm và vật liệu được thử;
- b) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- c) kết quả phân tích phenol và bisphenol A trong dịch chiết nước của vật liệu đồ chơi tính bằng nồng độ (mg/l), hoặc

kết quả phân tích phenol (dưới dạng chất bảo quản) trong vật liệu đồ chơi tính bằng nồng độ (mg/kg);

d) bất kỳ sai khác nào so với quy trình thử đã quy định;

e) ngày thử.

### 5.5.3 Phương pháp xác định formaldehyt

#### 5.5.3.1 Nguyên tắc

Formaldehyt phản ứng với pentan-2,4-dion (axetylaxeton) khi có mặt của amoni axetat, tạo thành 3,5-diaxetyl-1,4-dihydrolutidin. Độ hấp thụ được đo tại bước sóng 410 nm. Sử dụng phương pháp phổ tử ngoại (UV) để xác nhận khi mức formaldehyt vượt quá giới hạn qui định trong TCVN 6238-9 (EN 71-9).

**CHÚ THÍCH** Phương pháp này dựa trên quy trình qui định trong TCVN 8308 (EN 1541).

#### 5.5.3.2 Chất chuẩn, thuốc thử và dung môi

##### 5.5.3.2.1 Amoni axetat, khan

##### 5.5.3.2.2 Axit axetic băng ( $d = 1,05$ )

##### 5.5.3.2.3 Pentan-2,4-dion

##### 5.5.3.2.4 Axit clohydric, 1 mol/l

##### 5.5.3.2.5 Dung dịch natri hydroxit, 1 mol/l

##### 5.5.3.2.6 Dung dịch hồ tinh bột chuẩn bị mới, 2 g/l

##### 5.5.3.2.7 Dung dịch formaldehyt, 370 g/l đến 400 g/l

##### 5.5.3.2.8 Dung dịch iốt chuẩn, 0,05 mol/l

##### 5.5.3.2.9 Dung dịch natri thiosulphat chuẩn, 0,1 mol/l

##### 5.5.3.2.10 Thuốc thử pentan-2,4-dion

Hòa tan vào 25 ml nước trong bình định mức 100 ml:

- 15,0 g amoni axetat khan;

- 0,3 ml axit axetic băng;

- 0,2 ml pentan-2,4-dion;

Thêm nước đến vạch mức. Thuốc thử này phải được chuẩn bị mới.

##### 5.5.3.2.11 Thuốc thử không có pentan-2,4-dion

Hòa tan vào 25 ml nước trong bình định mức 100 ml:

- 15,0 amoni axetat khan;

- 0,3 ml axit axetic băng;

## TCVN 6238-11 : 2010

Thêm nước đến vạch mức.

### 5.5.3.3 Dung dịch chuẩn

#### 5.5.3.3.1 Dung dịch chuẩn gốc formaldehyt

Cho 5,0 ml dung dịch formaldehyt (5.5.3.2.7) vào bình định mức 1 000 ml và thêm nước cho đến vạch mức.

Trước khi sử dụng, xác định nồng độ dung dịch này như sau:

Để chuẩn hóa dung dịch gốc này, cho 10,0 ml dung dịch vào bình nón, thêm 25,0 ml dung dịch iot chuẩn (5.5.3.2.8) và 10,0 ml dung dịch natri hydroxit (5.5.3.2.5). Để yên trong 5 min.

Axit hóa bằng 11,0 ml axit clohydric (5.5.3.2.4) và xác định lượng iot dư bằng cách chuẩn độ với dung dịch natri thiosulphat chuẩn (5.5.3.2.9), sử dụng 0,1 ml dung dịch hồ tinh bột (5.5.3.2.6) làm chất chỉ thị.

**CHÚ THÍCH** Thêm dung dịch hồ tinh bột khi dung dịch đang được chuẩn độ chuyển sang màu vàng nhạt. Theo lý thuyết, 1,0 ml dung dịch iot 0,05 mol/l sử dụng tương đương với 1,5 mg formaldehyt.

#### 5.5.3.3.2 Dung dịch chuẩn pha loãng formaldehyt

Sử dụng pipet và bình định mức, pha loãng với nước một lượng dung dịch chuẩn gốc formaldehyt (5.5.3.3.1) đến 20 lần thể tích của nó, sau đó pha loãng tiếp lượng dung dịch đã pha loãng này đến 100 lần thể tích của nó sao cho 1,0 ml dung dịch cuối chứa khoảng 0,001 mg formaldehyt.

Tính nồng độ formaldehyt thực tế (mg/l).

Dung dịch này phải được chuẩn bị mới.

### 5.5.3.4 Thiết bị, dụng cụ

5.5.3.4.1 **Phổ kế**, có khả năng đo độ hấp thụ tại bước sóng 410 nm với cuvet dày 10 mm.

5.5.3.4.2 **Quang phổ kế tử ngoại (UV) quét**, có khả năng đo trong khoảng bước sóng từ 300 nm đến 500 nm (yêu cầu đối với các bước xác nhận)

5.5.3.4.3 **Bể ổn nhiệt**, có khả năng duy trì ở nhiệt độ  $(60 \pm 2) ^\circ\text{C}$ .

### 5.5.3.5 Cách tiến hành

#### 5.5.3.5.1 Qui định chung

Thực hiện hai phép thử xác định song song trên dịch chiết nước trong vòng 24 h sau khi chiết.

#### 5.5.3.5.2 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị một dãy các bình nón 50 ml và cho lần lượt 5,0 ml, 10,0 ml, 15,0 ml, 20,0 ml và 25,0 ml dung dịch chuẩn pha loãng formaldehyt (5.5.3.3.2). Thêm 5,0 ml thuốc thử pentan-2,4-dion (5.5.3.2.10) vào mỗi bình và thêm nước đến 30,0 ml.

Tính nồng độ formaldehyt (mg/l) trong các dung dịch này.

**5.5.3.5.3 Dung dịch mẫu**

Cho 5,0 ml dịch chiết nước nhận được theo 6.4 trong TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 : 2005), 5,0 ml thuốc thử pentan-2,4-dion (5.5.3.2.10) và 20,0 ml nước vào một bình nón 50 ml.

**5.5.3.5.4 Dung dịch đối chứng**

Cho 5,0 ml dung dịch nước nhận được theo 6.4 trong TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 : 2005), 5,0 ml thuốc thử không có pentan-2,4-dion (5.5.3.2.11) và 20,0 ml nước vào một bình nón 50 ml.

**CHÚ THÍCH** Nhiều gây ra bởi các chất màu trong dịch chiết nước được loại trừ bằng cách sử dụng dung dịch đối chứng này.

**5.5.3.5.5 Dung dịch trắng**

Cho 25,0 ml nước và 5,0 ml thuốc thử pentan-2,4-dion (5.5.3.2.10) vào một bình nón 50 ml.

**CHÚ THÍCH** Dung dịch này được dùng để xây dựng đường chuẩn.

**5.5.3.5.6 Xác định**

Lắc các dung dịch hiệu chuẩn (5.5.3.5.2) trong khoảng 15 s và ngâm bình nón vào trong bể ổn nhiệt ở  $(60 \pm 2) ^\circ\text{C}$  trong  $10 \text{ min} \pm 10 \text{ s}$ . Để nguội bình ít nhất 2 min trong bể nước đá.

Chuyển các dung dịch này vào các cuvet đo (xem 5.5.3.4.1). Đo độ hấp thụ của mỗi dung dịch hiệu chuẩn tại bước sóng 410 nm với nước trong cuvet đối chứng.

Lắc dung dịch mẫu (5.5.3.5.2), dung dịch đối chứng (5.5.3.5.4) và dung dịch trắng (5.5.3.5.5) trong khoảng 15 s. Ngâm các bình nón trong bể ổn nhiệt ở  $(60 \pm 2) ^\circ\text{C}$  trong  $10 \text{ min} \pm 10 \text{ s}$ . Để nguội bình ít nhất 2 min trong bể nước đá.

Chuyển các dung dịch vào các cuvet đo (xem 5.5.3.4.1). Đo độ hấp thụ của dung dịch mẫu tại bước sóng 410 nm với dung dịch đối chứng trong cuvet đối chứng ( $A_1$ ). Nếu độ hấp thụ thu được vượt quá phạm vi của dung dịch hiệu chuẩn, phép đo phải được thực hiện lại với dung dịch mẫu và dung dịch đối chứng được pha loãng hơn, với độ pha loãng bằng nhau.

Đo độ hấp thụ của dung dịch trắng với nước trong cuvet đối chứng ( $A_2$ ).

Các phép đo độ hấp thụ phải được thực hiện trong vòng 35 min và 60 min tính từ thời điểm bình nón được đặt trong bể nước tại  $60 ^\circ\text{C}$ .

**5.5.3.6 Tính nồng độ chất phân tích**

Dựng đường chuẩn sau khi lấy mỗi giá trị độ hấp thụ thu được từ dung dịch hiệu chuẩn trừ giá trị độ hấp thụ của dung dịch trắng ( $A_2$ ).

Lấy  $A_1$  trừ đi  $A_2$  và đọc từ đường chuẩn nồng độ ( $C$ ) của formaldehyt trong dung dịch mẫu.

Tính hàm lượng formaldehyt trong dịch chiết,  $C_s$ , theo công thức sau :

$$C_s \text{ [mg/l]} = C \times 5 \quad (5)$$

## TCVN 6238-11 : 2010

trong đó

C là nồng độ của formaldehyt trong dung dịch mẫu (mg/l);

5 là hệ số pha loãng của dung dịch mẫu.

Báo cáo các kết quả đến hai chữ số có nghĩa.

### 5.5.3.7 Xác nhận

#### 5.5.3.7.1 Yêu cầu xác nhận

Khi hàm lượng formaldehyt trong dịch chiết nước vượt quá 2,5 mg/l (xem Bảng 2D của TCVN 6238-9 (EN 71-9), việc xác định sẽ được xác nhận bằng phổ kế tử ngoại (UV) quét.

#### 5.5.3.7.2 Phổ chuẩn

Trong khi chuẩn bị dẫn xuất formaldehyt (xem 5.5.3.5.6), quét 10,0 ml dung dịch hiệu chuẩn từ bước sóng 300 nm đến bước sóng 500 nm. Ghi lại vị trí và giá trị độ hấp thụ tại pic lớn nhất và tính tỷ lệ các giá trị đo độ hấp thụ được đo tại các bước sóng tăng từng 20 nm một về phía của pic lớn nhất.

Phổ phải thỏa mãn những điều kiện sau:

- độ hấp thụ lớn nhất ở trong khoảng bước sóng từ 408 nm đến 411 nm;
- phổ có khuynh hướng tiến tới độ hấp thụ "0", nghĩa là ít hơn 0,02 đơn vị độ hấp thụ bên dưới bước sóng 320 nm.

Các ví dụ về tỷ lệ độ hấp thụ mong đợi được liệt kê trong Bảng 9.

Độ hấp thụ cực đại : 410 nm.

**Bảng 9 – Ví dụ về tỷ lệ độ hấp thụ tại các bước sóng tương ứng**

Cặp bước sóng nm	Tỷ lệ
370/410	0,520 ± 0,02
390/410	0,843 ± 0,01
430/410	0,802 ± 0,01
450/410	0,386 ± 0,02

#### 5.5.3.7.3 Phổ mẫu

Ghi lại phổ của dung dịch mẫu trong khoảng bước sóng từ 300 nm và 500 nm và xác định cực đại độ hấp thụ và tỷ lệ hấp thụ. Các tỷ lệ này phải phù hợp với các tỷ lệ đã được tìm ra đối với 10,0 ml dung dịch hiệu chuẩn trong phạm vi ± 5 %. Nếu tiêu chí này thỏa mãn, hàm lượng formaldehyt đã xác định được xác nhận.

**5.5.3.8 Sự công nhận và giới hạn**

Phương pháp này đã được công nhận trong một thử nghiệm liên phòng với các dịch chiết nước nóng và dịch chiết nước lạnh của giấy và cátông (xem TCVN 8308 (EN 1541)). Giới hạn của formaldehyt dưới dạng một monome là 2,5 mg/l trong dịch chiết nước từ vật liệu đồ chơi.

**5.5.3.9 Báo cáo thử nghiệm**

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

- a) mô tả và nhận biết sản phẩm và vật liệu được thử;
- b) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- c) kết quả phân tích formaldehyt trong dịch chiết nước của vật liệu đồ chơi, tính bằng nồng độ (mg/l);
- d) có tiến hành phép thử xác nhận hay không và nếu có thì kết quả;
- e) bất kỳ sai khác nào so với quy trình thử đã qui định;
- f) ngày chiết mẫu;
- g) ngày thử.

**5.5.4 Phương pháp phân tích tricloetylen và diclometan****5.5.4.1 Nguyên tắc**

Tricloetylen và diclometan được xác định trong dịch chiết nước của vật liệu đồ chơi bằng phương pháp sắc ký khí – không gian hơi với detector bẫy electron (Headspace-Gas Chromatography with electron capture detection) (HS-GC-ECD)

**5.5.4.2 Chất chuẩn, thuốc thử và dung môi****5.5.4.2.1 Chất chuẩn****5.5.4.2.1.1 Tricloetylen****5.5.4.2.1.2 Diclometan****5.5.4.2.2 Thuốc thử và dung môi****5.5.4.2.2.1 Axeton****5.5.4.2.2.2 Natri clorua****5.5.4.2.3 Dung dịch chuẩn**

Chuẩn bị dung dịch chuẩn gốc bằng cách pha loãng thể tích của mỗi chất liệt kê trong Bảng 10 với axeton trong bình định mức 100 ml.

Tính nồng độ của mỗi chất theo mg/ml sử dụng khối lượng riêng thích hợp.

**Bảng 10 – Nồng độ chất trong dung dịch chuẩn gốc**

Chất	Thể tích µl	Khối lượng riêng g/ml	Nồng độ mg/ml
Tricloetylen	100	1,476	1,48
Diclotetan	300	1,325	3,98

**CHÚ THÍCH** Dung dịch nước này có thể để ở nơi tối tại nhiệt độ  $(4 \pm 2) ^\circ\text{C}$  trong 3 tuần.

### 5.5.4.3 Thiết bị, dụng cụ

#### 5.5.4.3.1 Dụng cụ thu mẫu không gian hơi (headspace sampler)

Nhiệt độ buồng bơm:	95 °C
Nhiệt độ kim :	95 °C
Nhiệt độ dòng chuyển :	110 °C
Thời gian quay vòng :	61 min
Thời gian ổn nhiệt :	120 min
Thời gian tăng áp suất:	2,0 min
Thời gian bơm :	0,04 min

#### 5.5.4.3.2 Sắc ký khí với detector bẫy electron

Các điều kiện GC-ECD sau đây là thích hợp cho việc phân tích tricloetylen và diclotetan:

Buồng bơm:

Kiểu:	Không chia dòng 1 min
Khí mang:	Nitơ
Nhiệt độ buồng bơm:	200 °C
Cột:	6 % xyanopropylphenyl / 94 %dimethylpolysiloxan, (DB-624 <sup>10</sup> hoặc tương đương), 75 m x 0,53 mm (ID) x 3 µm (độ dày phim)
Chương trình nhiệt độ:	40 °C (5 min) – 2 °C/min – 65 °C – 0 min – 10 °C/min – 200 °C (5 min)
Detector:	ECD
Nhiệt độ detector:	300 °C
Khí điều chế:	Argon/metan
Thời gian chạy điển hình:	36 min

### 5.5.4.4 Cách tiến hành

#### 5.5.4.4.1 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị một dãy các dung dịch chuẩn từ dung dịch chuẩn gốc (5.5.4.2.3) bằng cách pha loãng với axeton theo thứ tự 0,5 ml, 1,0 ml, 2,0 ml và 10,0 ml thành 100 ml.

<sup>10</sup> DB-624 là một ví dụ về sản phẩm có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của CEN.

Sau đó, chuẩn bị một dãy các dung dịch hiệu chuẩn bằng cách pha loãng 50 µl mỗi dung dịch chuẩn với nước thành 100 ml.

#### 5.5.4.4.2 Xác định

Chuyển 10,0 ml dịch chiết nước nhận được theo 6.4 trong TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 : 2005) vào lọ thủy tinh 20 ml và cho thêm 5 g natri clorua. Lập tức đậy bình bằng nắp vặn và lắc để muối tan trong dung dịch. Thực hiện tương tự đối với dung dịch hiệu chuẩn (5.5.4.4.1).

Thực hiện phân tích HS-GC-ECD sử dụng các điều kiện được nêu trong 5.5.4.3.

#### 5.5.4.5 Tính nồng độ chất phân tích

Từ biểu đồ hiệu chuẩn được xây dựng từ dung dịch hiệu chuẩn, xác định nồng độ chất phân tích trong dịch chiết nước (mg/l).

#### 5.5.4.6 Giới hạn và độ chụm

Bảng 11 – Giới hạn và độ chụm

Chất	Giới hạn trong dịch chiết nước mg/l	RSD %
Tricloetylen	0,02 (Giới hạn xác định)	1,4 tại 0,013 mg/l
Diclotetan	0,08	3,0 tại 0,04 mg/l

Hệ số tương quan ( $r$ ): > 0,995

#### 5.5.4.7 Báo cáo thử nghiệm

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

- mô tả và nhận dạng sản phẩm và vật liệu thử nghiệm;
- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- kết quả phân tích tricloetylen và diclotetan trong dịch chiết nước của vật liệu đồ chơi, tính bằng nồng độ (mg/l);
- bất kỳ sai khác nào so với quy trình thử đã qui định;
- ngày thử.

### 5.5.5 Phương pháp phân tích metanol, toluen, etyl benzen, xylene và xyclohexanon

#### 5.5.5.1 Nguyên tắc

Metanol, toluen, etyl benzen, xylene (tất cả các đồng phân) và xyclohexanon được xác định trong dịch chiết nước của vật liệu đồ chơi bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ – không gian hơi (headspace – gas chromatography) (HS-GC-MS).



## TCVN 6238-11 : 2010

### 5.5.5.2 Chất chuẩn, thuốc thử và dung môi

#### 5.5.5.2.1 Chất chuẩn

##### 5.5.5.2.1.1 Metanol

##### 5.5.5.2.1.2 Toluên

##### 5.5.5.2.1.3 Etyl benzen

##### 5.5.5.2.1.4 Xylen (tất cả các đồng phân)

##### 5.5.5.2.1.5 Xyclohexanon

#### 5.5.5.2.2 Thuốc thử và dung môi

##### 5.5.5.2.2.1 Natri clorua

##### 5.5.5.2.2.2 Axeton

#### 5.5.5.2.3 Dung dịch chuẩn gốc

Các chất phân tích được xác định theo phương pháp này được chia thành hai nhóm. Đối với mỗi nhóm, chuẩn bị một dung dịch chuẩn gốc bằng cách pha loãng mỗi chất tương ứng liệt kê trong Bảng 12 với axeton trong bình định mức 100 ml. Tính nồng độ của mỗi chất theo mg/ml, sử dụng khối lượng riêng thích hợp.

Bảng 12 – Chuẩn bị các dung dịch chuẩn gốc

Chất	Thể tích ml	Khối lượng riêng g/ml	Nồng độ mg/ml
<b>Nhóm 1: Toluên, etylbenzen, o-xylen, p-xylen, m-xylen và xyclohexanon</b>			
Toluên	3,0	0,865	25,9
Etylbenzen	2,0	0,867	17,3
o-Xylen	2,0	0,870	17,4
m-Xylen	2,0	0,868	17,4
p-Xylen	2,0	0,866	17,3
Xyclohexanon	3,0	0,947	28,4
<b>Nhóm 2: Metanol</b>			
Metanol	5,0	0,791	39,6

#### 5.5.5.3 Thiết bị, dụng cụ

##### 5.5.5.3.1 Dụng cụ thu mẫu không gian hơi (headspace sampler)

Nhiệt độ buồng bơm: 95 °C

Nhiệt độ kim : 95 °C

Nhiệt độ dòng chuyển : 110 °C

Thời gian quay vòng : 61 min

Thời gian ổn nhiệt :	120 min
Thời gian tăng áp suất:	2,0 min
Thời gian bơm:	0,04 min

### 5.5.5.3.2 Thiết bị sắc ký khí khối phổ

Các điều kiện GC-MS sau đây là thích hợp cho việc phân tích metanol, các hydrocarbon thơm và xyclohexanon:

Buồng bơm :	
Kiểu:	Chia dòng 1:5
Khí mang :	Heli
Nhiệt độ buồng bơm :	220 °C
Cột :	Polyetylen glycol, (Supelco WAX-10 <sup>11</sup> hoặc tương đương), 60 m x 0,32 mm (ID) x 0,5 µm (độ dày phim)
Chương trình nhiệt độ :	40 °C (10 min) – 4 °C/min – 110 °C – 0 min – 8°C/min – 230 °C (10 min)
Detector	MSD
Nhiệt độ dòng chuyển :	250 °C
Kiểu:	SIM
Thời gian chạy điển hình :	52 min

**Bảng 13 – Các ion được chọn**

Chất	Các ion được chọn <i>m/z</i>
Metanol	29; 32; 31
Toluen	65; 91; 92
Etylbenzen	71; 91; 106
<i>o</i> -Xylen	91; 105; 106
<i>m</i> -Xylen	91; 105; 106
<i>p</i> -Xylen	91; 105; 106
Xyclohexanon	55; 69; 98

### 5.5.5.4 Cách tiến hành

#### 5.5.5.4.1 Dung dịch hiệu chuẩn

##### 5.5.5.4.1.1 Nhóm 1: Toluen, etylbenzen, *o*-xylen, *p*-xylen, *m*-xylen và xyclohexanon

Chuẩn bị một dãy các dung dịch chuẩn từ dung dịch chuẩn gốc nhóm 1 (5.5.5.2.3) bằng cách pha loãng với axeton lần lượt 0,1 ml, 0,25 ml, 0,5 ml, 1,0 ml và 2,0 ml thành 10 ml.

Sau đó chuẩn bị một dãy các dung dịch hiệu chuẩn bằng cách pha loãng 50 µl của từng dung dịch chuẩn với nước thành 100 ml.

<sup>11</sup> Supelco WAX-10 là một ví dụ về sản phẩm có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của CEN.

**TCVN 6238-11 : 2010**

**5.5.5.4.1.2 Nhóm 2: Metanol**

Chuẩn bị một dãy các dung dịch chuẩn từ dung dịch chuẩn gốc nhóm 2 (5.5.5.2.3) bằng cách pha loãng với nước lần lượt 0,1 ml, 0,25 ml, 0,5 ml, 1,0 ml và 2,0 ml thành 10 ml.

Sau đó chuẩn bị một dãy các dung dịch hiệu chuẩn bằng cách pha loãng 50 µl của từng dung dịch chuẩn với nước thành 100 ml.

**5.5.5.4.2 Xác định**

Chuyển 10,0 ml dịch chiết nước nhận được theo 6.4 trong TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 : 2005) vào lọ thủy tinh 20 ml và thêm 5 g natri clorua. Đậy bình bằng nắp vận và lắc để hoà tan muối trong dung dịch. Thực hiện tương tự với dung dịch hiệu chuẩn (5.5.5.4.1).

**CHÚ THÍCH** Nếu nồng độ cyclohexanon cao và/hoặc dải tuyến tính của biểu đồ hiệu chuẩn bị vượt quá, cần phải pha loãng dịch chiết nước. Trong những trường hợp như vậy, đảm bảo thể tích dịch chiết nước pha loãng được chuyển sang lọ thủy tinh vẫn duy trì ở mức 10 ml.

Tiến hành xác định theo phương pháp GC-MS không gian hơi (GC-MS headspace) sử dụng các điều kiện nêu trong 5.5.5.3.

**5.5.5.5 Tính nồng độ chất phân tích**

Từ biểu đồ hiệu chuẩn được xây dựng từ dung dịch hiệu chuẩn, xác định nồng độ chất phân tích trong dịch chiết nước (mg/l).

**CHÚ THÍCH** Cần thiết phải kiểm tra dải tuyến tính của dung dịch hiệu chuẩn để không được vượt quá.

**5.5.5.6 Giới hạn và độ chụm**

**Bảng 14 – Giới hạn và độ chụm**

Chất	Giới hạn trong dịch chiết nước mg/l	RSD % tại 0,9 mg/l
Toluen	2,0	9,0
Etylbenzen	1,0	8,5
<i>o</i> -Xylen	2,0 (tổng cộng)	7,9
<i>m</i> -Xylen		8,1
<i>p</i> -Xylen		8,0
Cyclohexanon	46	8,1
Metanol	5,0	4,2 (tại 7,9 mg/l)

Hệ số tương quan (r): > 0,995

**5.5.5.7 Báo cáo thử nghiệm**

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

- a) mô tả và nhận dạng sản phẩm và vật liệu được thử;
- b) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- c) kết quả phân tích metanol, toluen, etylbenzen, xylen và xyclohexanon trong dịch chiết nước của vật liệu đồ chơi, được tính bằng nồng độ (mg/l);
- d) bất kỳ sai khác nào so với quy trình thử đã qui định;
- e) ngày thử.

**5.5.6 Phương pháp phân tích 2-metoxetyl axetat, 2-etoxyetanol, 2-etoxyetyl axetat, ete bis(2-metoxetyl), 2-metoxypopyl axetat, styren, 3,5,5-trimetyl-2-xyclohexen-1-one và nitrobenzen**

**5.5.6.1 Nguyên tắc**

2-Metoxetyl axetat, 2-etoxyetanol, 2-etoxyetyl axetat, ete bis(2-metoxetyl), 2-metoxypopyl axetat, styren, 3,5,5-trimetyl-2-xyclohexen-1-one và nitrobenzen được xác định trong dịch chiết nước của vật liệu đồ chơi bằng phương pháp chiết pha rắn và phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC-MS).

CHÚ THÍCH Phương pháp LC-DAD để xác định phenol và bisphenol A (5.5.2) cũng thích hợp để xác định 3,5,5-trimetyl-2-xyclohexen-1-one (isophoron).

**5.5.6.2 Chất chuẩn, thuốc thử và dung môi****5.5.6.2.1 Chất chuẩn****5.5.6.2.1.1 2-Metoxetyl axetat****5.5.6.2.1.2 2-Etoxyetanol****5.5.6.2.1.3 2-Etoxyetyl axetat****5.5.6.2.1.4 Ete bis(2-metoxetyl)****5.5.6.2.1.5 2-Methoxypropyl axetat****5.5.6.2.1.6 Styren****5.5.6.2.1.7 3,5,5-Trimetyl-2-xyclohexen-1-one****5.5.6.2.1.8 Nitrobenzen****5.5.6.2.2 Thuốc thử và dung môi****5.5.6.2.2.1 Axeton****5.5.6.2.2.2 Etyl axetat**

## 5.5.6.2.2.3 Natri sulphat

## 5.5.6.2.3 Dung dịch chuẩn gốc

Chuẩn bị dung dịch chuẩn gốc bằng cách pha loãng với axeton trong bình định mức 100 ml thể tích từng chất tương ứng liệt kê trong Bảng 15. Tính nồng độ của mỗi chất theo mg/ml, sử dụng khối lượng riêng thích hợp.

Bảng 15 – Chuẩn bị dung dịch chuẩn gốc

Chất	Thể tích µl	Khối lượng riêng g/ml	Nồng độ mg/ml
2-Metoxyletyl axetat	100	1,009	1,01
2-Etoxyetanol	100	0,930	0,93
2-Etoxyetyl axetat	100	0,975	0,97
Ete bis(2-metoxyletyl)	100	0,937	0,94
2-Metoxypopyl axetat	100	0,960	0,96
Styren	200	0,909	1,82
3,5,5-Trimetyl-2-xyclohexen-1-one (isophoron)	600	0,923	5,54
Nitrobenzen	50	1,196	0,60

## 5.5.6.3 Thiết bị, dụng cụ

## 5.5.6.3.1 Các ống chiết pha rắn

Chất đồng trùng hợp polystyren-divinylbenzen được thay đổi cực, 6 ml / 500 mg, Chromabond – Easy<sup>12</sup> hoặc tương đương.

## 5.5.6.3.2 Thiết bị sắc ký khí khối phổ

Các điều kiện GC-MS sau đây là thích hợp:

Buồng bơm :

Kiểu: Không chia dòng 1 min

Khí mang: Heli

Nhiệt độ buồng bơm : 250 °C

Thể tích bơm : (1 đến 2) µl

Cột: Polyetylen glycol, (Supelco WAX-10<sup>13</sup> hoặc tương đương),  
60 m x 0,32 mm (ID) x 0,5 µm (độ dày phim)

Chương trình nhiệt độ: 50 °C (2 min) – 5 °C/min – 260 °C – 2 min

Detector: MSD

<sup>12</sup> Chromabond - Easy là một ví dụ về sản phẩm có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của GEN.

<sup>13</sup> Supelco WAX-10 là một ví dụ về sản phẩm có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của GEN.

Nhiệt độ dòng chuyển : 260°C  
 Kiểu: SIM  
 Thời gian chạy điển hình: 46 min

Bảng 16 – Các ion được chọn

Chất	Các ion được chọn <i>m/z</i>
2-Metoxetyl axetat	43; 45; 58; 73
2-Etoxyetanol	43; 59
2-Etoxyetyl axetat	39; 43; 72; 87
Ete bis(2-metoxetyl)	45; 58; 59; 73; 89
2-Metoxypopyl axetat	43; 45; 58; 72; 87
Styren	51; 78; 104
3,5,5-Trimetyl-2-xyclohexen-1-one	82; 95; 138
Nitrobenzen	77; 93; 123

#### 5.5.6.4 Cách tiến hành

##### 5.5.6.4.1 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị dung dịch chuẩn gốc pha loãng bằng cách pha loãng 5 ml dung dịch chuẩn gốc (5.5.6.2.3) thành 100 ml với diclometan.

Chuẩn bị một dãy các dung dịch hiệu chuẩn từ dung dịch chuẩn gốc pha loãng bằng cách lần lượt pha loãng 0,1 ml, 0,25 ml, 0,5 ml, 1,0 ml và 2,0 ml thành 100 ml với diclometan.

##### 5.5.6.4.2 Chiết pha rắn

Điều hòa cột chiết bằng khoảng 4 ml nước. Không để cột khô trước khi tiến hành bước tiếp theo.

Cho từ từ 50 ml dịch chiết nước nhận được theo 6.4 trong TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 : 2005) qua cột chiết pha rắn đã được điều hòa dưới điều kiện chân không. Vận tốc dòng không được vượt quá 5 ml/min. Không thổi khô cột.

Tráng ống năm lần, mỗi lần với 1 ml etyl axetat. Mỗi phần phải tiếp xúc với chất nhồi từ 30 s đến 1 min. Chuyển dung môi rửa giải vào bình định mức 50 ml và thêm diclometan đến vạch mức.

Chuyển một phần dung môi chiết này vào lọ thủy tinh và đậy kín bằng nắp vặn.

##### 5.5.6.4.3 Xác định

Tiến hành xác định bằng phương pháp sắc ký khí sử dụng các điều kiện được nêu trong 5.5.6.3.2. Bơm dung dịch hiệu chuẩn (5.5.6.4.1) và dung dịch mẫu đã được chuẩn bị theo 5.5.6.4.2.

CHÚ THÍCH 1 Dung dịch hiệu chuẩn không phải chiết pha rắn trước khi phân tích.

CHÚ THÍCH 2 Có thể phải pha loãng thêm dung dịch mẫu, đặc biệt nếu xuất hiện nồng độ cao của isophoron và/hoặc dải tuyến tính của biểu đồ hiệu chuẩn bị vượt quá.

**TCVN 6238-11 : 2010****5.5.6.5 Tính nồng độ chất phân tích**

Từ biểu đồ hiệu chuẩn xây dựng từ dung dịch hiệu chuẩn, xác định nồng độ chất phân tích trong dịch chiết nước (mg/ml).

**CHÚ THÍCH** Cần thiết phải kiểm tra dải tuyến tính của đồ thị hiệu chuẩn để không được vượt quá.

**5.5.6.6 Giới hạn và độ chụm****Bảng 17 – Giới hạn và độ chụm**

Chất	Giới hạn trong dịch chiết nước mg/l	RSD <sup>a</sup> % tại 0,05 mg/l
2-Metoxetyl axetat	0,5 (tổng cộng) <sup>b</sup>	4,9
2-Etoxyetanol		4,1
2-Etoxyetyl axetat		1,9
Ete bis(2-metoxetyl)		3,4
2-Eetoxypopyl axetat		3,4
Styren	0,75	9,6
3,5,5-Trimetyl-2-xyclohexen-1-one (isophoron)	3,0	3,1
Nitrobenzen	0,02 (Giới hạn xác định)	4,8 tại 0,025 mg/l

<sup>a</sup> Số liệu RSD đã thu được từ các thực nghiệm sử dụng 200 ml dịch chiết nước tại giai đoạn chiết pha rắn.  
<sup>b</sup> Từng ete glycol và ete glycol axetat được liệt kê phải được xác định nếu nồng độ vượt quá 0,05 mg/l.

Hệ số tương quan ( $r$ ): > 0,995

**5.5.6.7 Báo cáo thử nghiệm**

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

- mô tả và nhận dạng sản phẩm và vật liệu được thử;
- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- kết quả phân tích các ete glycol, ete glycol axetat, styren, 3,5,5-trimetyl-2-xyclohexen-1-one và nitrobenzen trong dịch chiết nước của vật liệu đồ chơi, tính bằng nồng độ (mg/l);
- bất kỳ sai khác nào so với quy trình thử đã qui định;
- ngày thử.

**5.6 Chất bảo quản gỗ****5.6.1 Nguyên tắc**

Chất bảo quản gỗ được xác định trong dịch chiết đã axetyl hóa của đồ chơi làm bằng gỗ bằng phương pháp sắc ký khí với detector bắt electron (GC-ECD) sử dụng phương pháp hiệu chuẩn chuẩn nội.

**5.6.2 Chất chuẩn, thuốc thử và dung môi****5.6.2.1 Chất chuẩn**5.6.2.1.1 2,4-Diclophenol<sup>\*</sup> (2,4-DCP)

5.6.2.1.2 2,3,4-Triclophenol (2,3,4-TCP), chuẩn nội

5.6.2.1.3 2,4,6-Triclophenol<sup>\*</sup> (2,4,6-TCP)5.6.2.1.4 2,4,5-Triclophenol<sup>\*</sup> (2,4,5-TCP)5.6.2.1.5 2,3,4,6-Tetraclophenol<sup>\*</sup> (2,3,4,6-TeCP)

5.6.2.1.6 Pentaclophenol (PCP)

5.6.2.1.7 Lindan

5.6.2.1.8 Xyfluthrin, hỗn hợp của các đồng phân

5.6.2.1.9 Xypermethrin, hỗn hợp của các đồng phân

5.6.2.1.10 Deltamethrin

5.6.2.1.11 Permethrin, hỗn hợp của đồng phân *cis*-và *trans* (1:3)**5.6.2.2 Thuốc thử và dung môi**

5.6.2.2.1 Kali cacbonat

5.6.2.2.2 Axit octo-phosphoric

5.6.2.2.3 *n*-Hexan

5.6.2.2.4 Axit axetic anhydrit

5.6.2.2.5 Etanol

5.6.2.2.6 Axit axetic băng

5.6.2.2.7 Dung dịch etanol/axit axetic (90:10, V/V)

Trộn đều 900 ml etanol (5.6.2.2.5) và 100 ml axit axetic (5.6.2.2.6).

5.6.2.2.8 Dung dịch kali cacbonat (0,1 M)

Cân 13,8 g kali cacbonat, chính xác đến 0,1 g, cho vào bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch mức. Lắc kỹ.

**5.6.3 Dung dịch chuẩn**

**CHÚ THÍCH** Các dung dịch gốc pha loãng và đậm đặc phải ổn định trong hai tuần khi được đựng trong bình thủy tinh sẫm màu để ở nơi tối tại nhiệt độ  $(4 \pm 2) ^\circ\text{C}$ . Xyfluthrin, xypermethrin, deltamethrin và permethrin không bền dưới ánh sáng ban ngày.

<sup>\*</sup> Không có các yêu cầu cho chất này trong TCVN 6238-9 (EN 71-9).



**5.6.3.1 Dung dịch chuẩn gốc đậm đặc 1**

Cân (14 ± 1) mg xyfluthrin (5.6.2.1.8) và xpermethrin (5.6.2.1.9) và (25 ± 1) mg deltamethrin (5.6.2.1.10) và permethrin (5.6.2.1.11), chính xác đến 0,1 mg, cho vào bình định mức 50 ml. Thêm dung dịch etanol/axit axetic (5.6.2.2.7) đến vạch mức và khuấy kĩ.

**5.6.3.2 Dung dịch chuẩn gốc đậm đặc 2**

Cân (16 ± 1) mg 2,4-DCP (5.6.2.1.1), chính xác đến 0,1 mg, cho vào bình định mức 10ml. Thêm dung dịch etanol/axit axetic đến vạch mức và khuấy kĩ.

**5.6.3.3 Dung dịch chuẩn gốc đậm đặc 3**

Cân (17 ± 1) mg 2,3,4,6-TeCP (5.6.2.1.5) và PCP (5.6.2.1.6) và (25 ± 1) mg 2,4,6-TCP (5.6.2.1.3) và lindan (5.6.2.1.7), và (42 ± 1) mg 2,4,5-TCP (5.6.2.1.4), chính xác đến 0,1 mg, cho vào bình định mức 50 ml. Thêm dung dịch etanol/axit axetic đến vạch mức và khuấy kĩ.

**5.6.3.4 Dung dịch chuẩn nội gốc đậm đặc**

Cân (10 ± 1) mg 2,3,4-TCP (5.6.2.1.2), chính xác đến 0,1 mg, cho vào bình định mức 50 ml. Thêm dung dịch etanol/axit axetic đến vạch mức và khuấy kĩ.

**5.6.3.5 Dung dịch chuẩn gốc pha loãng**

Dùng pipet thủy tinh định mức lấy 10 ml dung dịch 5.6.3.1, 5 ml dung dịch 5.6.3.2 và 1 ml dung dịch 5.6.3.3 vào bình định mức 100 ml. Thêm dung dịch etanol/axit axetic đến vạch mức và khuấy kĩ.

**5.6.3.6 Dung dịch chuẩn nội pha loãng**

Dùng pipet thủy tinh định mức lấy 2,5 ml dung dịch 5.6.3.4 vào bình định mức 100 ml. Thêm dung dịch etanol/axit axetic đến vạch mức và khuấy kĩ.

Tính nồng độ thực tế của tất cả các chất phân tích theo mg/l.

**5.6.4 Thiết bị, dụng cụ**

**5.6.4.1 Bộ siêu âm**

**5.6.4.2 Pipet đã được hiệu chuẩn**

**5.6.4.3 Máy lắc Vortex®**

**5.6.4.4 Thiết bị sắc ký khí với detector bẫy electron (ECD)**

Buồng bơm:

Kiểu: Không chia dòng 1 min

Khí mang: Nitơ

Nhiệt độ buồng bơm: 250 °C

Thể tích bơm: 2 µl

Cột:	5 % phenylpolysiloxan / 95 % methylpolysiloxan, (CPSil-8 CB-MS <sup>14</sup> hoặc tương đương), 30 m x 0,25 mm (ID) x 0,5 $\mu$ m (độ dày phim)
Chương trình nhiệt độ:	80 °C (0 min) – 5 °C/min – 200 °C - 0 min – 10 °C/min – 300 °C (5 min)
Detector:	ECD
Nhiệt độ detector:	330 °C
Khí điều chế :	Agon/metan

### 5.6.5 Cách tiến hành

#### 5.6.5.1 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị năm ống thủy tinh có nút đậy dung tích 50 ml, thêm 35 ml dung dịch kali cacbonat 0,1 M (5.6.2.2.8) vào mỗi ống. Dùng pipet đã được hiệu chuẩn lấy lần lượt 0  $\mu$ l, 15  $\mu$ l, 30  $\mu$ l, 45  $\mu$ l và 60  $\mu$ l dung dịch chuẩn gốc pha loãng (5.6.3.5) và 40  $\mu$ l dung dịch chuẩn nội pha loãng (5.6.3.6) vào các ống, giữ pipet trong dung dịch kali cacbonat. Đậy nắp các ống và lắc trên máy lắc cơ học (5.6.4.3) trong 30 s.

Thêm 5 ml hexan và 1 ml axetic anhydrit vào mỗi ống. Lắc 5 lần trong (3  $\pm$  1) s trên máy lắc cơ học. Sau mỗi lần lắc, cẩn thận mở nắp bình để khí tạo thành trong quá trình phản ứng thoát ra. Khi không còn khí, lắc mỗi ống 3 lần trong (30  $\pm$  5) s, mở nắp để cho khí tạo thành thoát ra ngoài.

Để trong thời gian thích hợp để hỗn hợp tách riêng thành hai pha.

Tính nồng độ thực tế (mg/l) của các chất bảo quản trong phân lớp hexan nằm bên trên.

#### 5.6.5.2 Điều chế dẫn xuất

Thêm 35 ml dung dịch kali cacbonat 0,1 M vào ống thủy tinh có nút đậy dung tích 50 ml. Sử dụng pipet đã được hiệu chuẩn lấy 400  $\mu$ l dịch chiết thu được theo 5.3.3 trong TCVN 6238-10 (EN 71-10) và 40  $\mu$ l dung dịch chuẩn nội pha loãng (5.6.3.6) vào ống trong khi giữ pipet trong dung dịch kali cacbonat. Đậy nắp các ống thủy tinh và lắc trên máy lắc cơ học trong 30 s.

Sau đó cho thêm 5 ml hexan và 1 ml axetic anhydrit. Lắc 5 lần trong (3  $\pm$  1) s trên máy lắc cơ học. Sau mỗi lần lắc, cẩn thận mở nắp bình để khí tạo thành trong quá trình phản ứng thoát ra. Khi không còn khí, lắc mỗi ống 3 lần trong (30  $\pm$  5) s, mở nắp để cho khí tạo thành được thoát ra ngoài.

Để trong thời gian thích hợp để hỗn hợp tách riêng thành hai pha.

#### 5.6.5.3 Xác định

Tiến hành xác định bằng phương pháp sắc ký khí như được nêu trong 5.6.4.4. Bơm các pha hexan nhận được theo 5.6.5.1 và 5.6.5.2.

<sup>14</sup> CPSil-8 CB-MS là một ví dụ về sản phẩm có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của CEN.

## 5.6.6 Tính nồng độ chất phân tích

Tính tỷ lệ diện tích pic đối với từng dung dịch hiệu chuẩn bằng cách chia diện tích pic của một thành phần cho diện tích pic của chuẩn nội.

Từ đồ thị hiệu chuẩn xây dựng từ các dung dịch hiệu chuẩn, xác định nồng độ chất bảo quản gỗ trong dịch chiết hexan.

Tính nồng độ chất bảo quản gỗ trong mẫu thử theo công thức sau:

$$C \text{ [mg / kg]} = \frac{C_{c, dm} \text{ [mg / l]} \cdot 312,5}{A} \quad (6)$$

trong đó

$C_{c, dm}$  là nồng độ của chất bảo quản gỗ trong dịch chiết hexan

$A$  là khối lượng của phần mẫu thử được phân tích (xem 8.3.3 trong TCVN 6238-10 (EN 71-10), tính bằng gam;

312,5 là hệ số để tính nồng độ theo mg/kg.

## 5.6.7 Giới hạn và độ chụm

Bảng 18 – Giới hạn và độ chụm

Chất	Giới hạn xác định mg/kg	RSD % tại giới hạn xác định	Tỷ lệ thu hồi % tại giới hạn xác định từ gỗ sồi
2,4-Diclophenol	(5) <sup>a</sup>	3,7	114
2,4,6-Triclophenol	(5) <sup>a</sup>	3,1	96
2,4,5-Triclophenol	(10) <sup>a</sup>	0,9	115
2,3,4,6-Tetraclorophenol	(1) <sup>a</sup>	5,0	114
Pentaclophenol	2	5,6	120
Lindan	2	5,0	102
Xylfluthrin	10	13,1	101
Xypermethrin	10	2,9	109
Deltamethrin	10	8,2	92
Permethrin	10	11,8	80,5

<sup>a</sup> Không có yêu cầu trong TCVN 6238-9 (EN 71-9) đối với chất này nhưng giá trị trong ngoặc có thể đạt được.

Hệ số tương quan ( $r$ ): > 0,995 (trừ 2,4,5-triclophenol = 0,992)

## 5.6.8 Báo cáo thử nghiệm

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

- mô tả và nhận dạng vật liệu được thử;
- viện dẫn tiêu chuẩn này;

- c) nhận dạng chất bảo quản gỗ trong dịch chiết phần mẫu thử;
- d) lượng của từng chất bảo quản được xác định trong vật liệu đồ chơi, tính bằng nồng độ (mg/kg);
- e) bất kỳ sai khác nào so với quy trình thử đã qui định;
- f) ngày thử.

## 5.7 Chất bảo quản

### 5.7.1 Nguyên tắc

Các chất bảo quản trong dịch chiết của vật liệu đồ chơi được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng với detector tử ngoại (LC-UV) sử dụng phương pháp hiệu chuẩn chuẩn ngoại.

**CHÚ THÍCH** Phenol được xác định bằng phương pháp LC-DAD qui định trong 5.5.2.

### 5.7.2 Chất chuẩn, thuốc thử và dung môi

#### 5.7.2.1 Chất chuẩn

##### 5.7.2.1.1 1,2-Benzylisothiazolin-3-one

##### 5.7.2.1.2 2-Metyl-4-isothiazolin-3-one

##### 5.7.2.1.3 5-clo-2-metyl-4-isothiazolin-3-one ( $\approx 1,2\%$ ) / 2-metyl-4-isothiazolin-3-one ( $\approx 0,3\%$ )

**CHÚ THÍCH** Nồng độ của 5-clo-2-metyl-4-isothiazolin-3-one (và 2-metyl-4-isothiazolin-3-one không tinh khiết) phụ thuộc vào nhà cung cấp và lô.

#### 5.7.2.2 Dung môi và thuốc thử

##### 5.7.2.2.1 Axit axetic băng

##### 5.7.2.2.2 Metanol

##### 5.7.2.2.3 Dung dịch axit axetic 0,4 % (V/V)

#### 5.7.3 Dung dịch chuẩn

Bảo quản các dung dịch chuẩn gốc ở nơi tối tại  $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$  và thường xuyên kiểm tra độ ổn định của dung dịch.

##### 5.7.3.1 Dung dịch chuẩn gốc 1,2-benzylisothiazolin-3-one (50 mg/l)

Cân 10 mg 1,2-benzylisothiazolin-3-one (5.7.2.1.1), chính xác đến 0,1 mg, cho vào bình định mức 200 ml. Cho thêm 25 ml pha động và trộn đều để hòa tan. Đặt bình vào bể siêu âm trong 10 min để hòa tan hoàn toàn. Thêm pha động đến vạch mức.

##### 5.7.3.2 Dung dịch chuẩn gốc 2-metyl-4-isothiazolin-3-one (100 mg/l)

Cân 10 mg 2-metyl-4-isothiazolin-3-one (5.7.2.1.2), chính xác đến 0,1 mg, cho vào bình định mức 100 ml. Cho thêm 25 ml pha động và trộn đều để hòa tan. Đặt bình vào bể siêu âm trong 10 min để hoà tan hoàn toàn. Thêm pha động (5.7.2.2.3) đến vạch mức.

### 5.7.3.3 Dung dịch chuẩn gốc 5-clo-2-metyl-4-isothiazolin-3-one (120 mg/l)

Cân 1,0 g 5-clo-2-metyl-4-isothiazolin-3-one (5.7.2.1.2) vào bình định mức 100 ml. Thêm 25 ml pha động và trộn đều để hòa tan. Thêm pha động đến vạch mức.

### 5.7.4 Thiết bị, dụng cụ

#### 5.7.4.1 Bộ siêu âm

#### 5.7.4.2 Pipet được hiệu chuẩn

#### 5.7.4.3 Máy lắc Vortex®

#### 5.7.4.4 Máy ly tâm

#### 5.7.4.5 Thiết bị sắc ký lỏng với detector UV

Các điều kiện LC-UV sau là thích hợp cho việc xác định isothiazolinon:

Cột:	C18, 120 Å, 18,5 µm, có nắp ở đầu (Hypersil RP <sup>16</sup> , hoặc tương đương), 25 cm x 0,46 cm
Kiểu:	isocratic
Nhiệt độ cột:	27 °C
Tốc độ dòng:	1,0 (ml/min)
Thể tích phun:	30 µl
Pha động:	Metanol: dung dịch axit axetic 0,4 % (20 : 80)
Bước sóng UV:	280 nm đối với 5-clo-2-metyl-4-isothiazolin-3-one và 2-metyl-4-isothiazolin-3-one, 320 nm đối với 1,2-benzylisothiazolin-3-one.

### 5.7.5 Cách tiến hành

#### 5.7.5.1 Dung dịch hiệu chuẩn

CHÚ THÍCH Các dung dịch hiệu chuẩn phải được để ở nơi tối tại  $(4 \pm 2) ^\circ\text{C}$  và được chuẩn bị mới hàng tuần.

##### 5.7.5.1.1 Dung dịch hiệu chuẩn 1,2-benzylisothiazolin-3-one

Chuẩn bị một dãy các dung dịch hiệu chuẩn 1,2-benzylisothiazolin-3-one từ dung dịch chuẩn gốc 1,2-benzylisothiazolin-3-one (5.7.3.1) tại nồng độ 1,25 mg/l, 2,5 mg/l, 5,0 mg/l, 7,5 mg/l và 10,0 mg/l trong pha động (5.7.2.2.3).

##### 5.7.5.1.2 Dung dịch hiệu chuẩn 2-metyl-4-isothiazolin-3-one

Chuẩn bị một dãy các dung dịch hiệu chuẩn 2-metyl-4-isothiazolin-3-one từ dung dịch chuẩn gốc 2-metyl-4-isothiazolin-3-one (5.7.3.2) tại nồng độ 2,5 mg/l, 5,0 mg/l, 10,0 mg/l, 15,0 mg/l và 20,0 mg/l trong pha động.

<sup>16</sup> Hypersil RP là một ví dụ về sản phẩm có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của CEN.

**5.7.5.1.3 Dung dịch hiệu chuẩn 5-clo-2-metyl-4-isothiazolin-3-one**

Chuẩn bị một dãy các dung dịch hiệu chuẩn 5-clo-2-metyl-4-isothiazolin-3-one từ dung dịch chuẩn gốc 5-clo-2-metyl-4-isothiazolin-3-one (5.7.3.2) tại nồng độ 3 mg/l, 6 mg/l, 12 mg/l, 18 mg/l, và 24 mg/l trong pha động.

**CHÚ THÍCH** Các dung dịch hiệu chuẩn 5-clo-2-metyl-4-isothiazolin-3-one cũng chứa 2-metyl-4-isothiazolin-3-one.

**5.7.5.2 Xác định**

Tiến hành xác định bằng phương pháp LC-UV sử dụng các điều kiện được nêu trong 5.7.4.5. Bơm các dung dịch hiệu chuẩn (5.7.5.1) và dịch chiết nhận được tại 8.2.3, 8.5.3, 8.7.3 hoặc 8.9.3 trong TCVN 6238-10 (EN 71-10).

**5.7.6 Tính nồng độ chất phân tích**

Từ biểu đồ hiệu chuẩn được xây dựng từ các dung dịch hiệu chuẩn, xác định nồng độ chất bảo quản trong dịch chiết.

Tính nồng độ chất bảo quản trong mẫu thử theo công thức sau :

$$C [mg / kg] = \frac{C_{c, dm} [mg / l]}{A} \times 15 \quad (7)$$

trong đó

$C_{c, dm}$  là nồng độ của chất bảo quản trong dịch chiết ;

$A$  là khối lượng của phần mẫu thử để phân tích [xem 8.2.3, 8.5.3, 8.7.3 hoặc 8.9.3 trong TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 : 2005)], tính bằng gam.

**5.7.7 Giới hạn và độ chụm**

**Bảng 19 – Giới hạn và độ chụm**

Chất	Giới hạn trong vật liệu đồ chơi mg/kg	RSD Tại 2,5 mg/l	Thu hồi % trung bình của 2,5 mg/l, 5 mg/l và 20 mg/l từ bột
1,2-benzylisothiazolin-3-one	5 (Giới hạn xác định)	2,2	80
2-metyl-4-isothiazolin-3-one	10	3,8	86
5-clo-2-metyl-4-isothiazolin-3-one	10	3,0	89

Hệ số tương quan ( $r$ ): > 0,995

### 5.7.8 Báo cáo thử nghiệm

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

- a) mô tả và nhận dạng vật liệu được thử;
- b) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- c) nhận dạng chất bảo quản trong dịch chiết phần mẫu thử;
- d) lượng của mỗi chất bảo quản được xác định trong vật liệu đồ chơi, tính bằng nồng độ (mg/kg);
- e) bất kỳ sai khác nào so với quy trình thử đã qui định;
- f) ngày thử.

## 5.8 Chất làm dẻo

### 5.8.1 Nguyên tắc

Chất làm dẻo trong dịch chiết nước của vật liệu đồ chơi được xác định bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC-MS) sử dụng cả hai phương pháp hiệu chuẩn chuẩn nội và hiệu chuẩn chuẩn ngoại.

### 5.8.2 Chất chuẩn, thuốc thử và dung môi

#### 5.8.2.1 Chất chuẩn

- 5.8.2.1.1 Triphenyl photphat, Số CAS 115-86-6.
- 5.8.2.1.2 Tri-*o*-cresyl photphat (tri-*o*-tolyl photphat), Số CAS 78-30-8.
- 5.8.2.1.3 Tri-*m*-cresyl photphat (tri-*m*-tolyl photphat), Số CAS 563-04-2.
- 5.8.2.1.4 Tri-*p*-cresyl photphat (tri-*p*-tolyl photphat), Số CAS 78-32-0.
- 5.8.2.1.5 Benzyl butyl phtalat (chuẩn nội), Số CAS 85-88-7.

#### 5.8.2.2 Thuốc thử và dung môi

- 5.8.2.2.1 Axeton
- 5.8.2.2.1 Toluen
- 5.8.2.2.1 Etyl axetat
- 5.8.2.2.1 Hỗn hợp dung môi: hỗn hợp chứa 95 % toluen và 5 % etyl axetat, theo thể tích.

### 5.8.3 Dung dịch chuẩn

#### 5.8.3.1 Dung dịch chuẩn gốc (120 mg/l)

Cân ( $12 \pm 1$ ) mg mỗi chất làm dẻo (5.8.2.1.1 đến 5.8.2.1.4), chính xác đến 0,1 mg, cho vào bình định mức 100 ml. Thêm 25 ml axeton và trộn đều để hòa tan. Thêm axeton đến vạch mức và khuấy đều.

5.8.3.2 Dung dịch chuẩn nội gốc, 10 mg/ml, benzyl butyl phtalat trong axeton.

5.8.3.3 Dung dịch chuẩn nội pha loãng, 1 mg/ml, benzyl butyl phtalat trong axeton.

#### 5.8.4 Thiết bị, dụng cụ

##### 5.8.4.1 Thiết bị sắc ký khí khối phổ

Buồng bơm:

Kiểu: Không chia dòng 1 min

Khí mang: Heli

Nhiệt độ buồng bơm: 275 °C

Thể tích bơm: 1 µl

Cột: Optimal delta-3<sup>10</sup> hoặc tương đương, 30 m x 0,25 mm (ID) x 0,25 µm  
(độ dày phim)

Chương trình nhiệt độ: 100 °C (1 min) – 7 °C/min – 300 °C – 10 min

Detector: MSD

Nhiệt độ dòng chuyển : 290 °C

Kiểu: SIM

##### 5.8.4.2 Ion định lượng

Đối với mỗi chất, sử dụng ion mục tiêu cho việc định lượng. Ion định tính được dùng để xác nhận.

CHÚ THÍCH Ion cơ bản thường được lựa chọn làm ion mục tiêu và ion có pic cao thứ hai trong phổ khối là ion định tính. Trong trường hợp bị nhiễu bởi các chất khác, lựa chọn các ion khác. Việc sử dụng ion định tính làm giảm nguy cơ cho kết quả dương tính giả do các tín hiệu gây nhiễu. Có thể chấp nhận sai lệch 20 % so với giá trị dự đoán trước của ion định tính.

**Bảng 20 – Các ion mục tiêu và định tính cho chất làm dẻo**

Chất	Ion mục tiêu <i>m/z</i>	Định tính <i>m/z</i>
Triphenyl photphat	325	169
Tri- <i>o</i> -cresyl photphat; tri- <i>o</i> -tolyl photphat	165	179
Tri- <i>m</i> -cresyl photphat; tri- <i>m</i> -tolyl photphat	368	165
Tri- <i>p</i> -cresyl photphat; tri- <i>p</i> -tolyl photphat	368	165

**Bảng 21 – Các ion mục tiêu và định tính cho chuẩn nội**

Chất	Ion mục tiêu <i>m/z</i>	Định tính <i>m/z</i>
Benzyl butyl phtalat (chuẩn nội)	149	206

<sup>10</sup> Optimal delta-3 là một ví dụ về sản phẩm có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của CEN.



**Bảng 22 – Thời gian của các ion được kiểm tra**

Thời gian bắt đầu min	Ion được kiểm tra m/z
27	149, 206
29	325, 169
31	165, 179, 368

### 5.8.5 Cách tiến hành

#### 5.8.5.1 Nguyên tắc chung

Tráng tất cả các dụng cụ thủy tinh và dụng cụ khác có tiếp xúc với mẫu thử, dung dịch chuẩn hay dung dịch hiệu chuẩn hai lần bằng axeton.

#### 5.8.5.2 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị một dãy các dung dịch hiệu chuẩn chất làm dẻo, mỗi dung dịch có chứa 5 mg/l chuẩn nội, từ dung dịch chuẩn gốc (5.8.3.1) và dung dịch chuẩn nội gốc (5.8.3.2) tại nồng độ 0,3 mg/l, 0,6 mg/l, 1,2 mg/l, 1,8 mg/l và 2,4 mg/l chất làm dẻo trong toluen.

#### 5.8.5.3 Xác định

Chuẩn bị một dung dịch trắng bằng cách cho 50  $\mu$ l dung dịch chuẩn nội gốc (5.8.3.2) vào 1 000 ml nước.

Cho 50  $\mu$ l dung dịch chuẩn nội pha loãng (5.8.3.3) vào 100 ml dịch chiết nước nhận được theo 6.4 trong TCVN 6238-10 : 2010 (EN 71-10 : 2005).

Chiết 100 ml dung dịch trắng và dịch chiết nước bằng cách lắc với 10 ml hỗn hợp dung môi (5.8.2.2.4) trong 1 min. Để yên cho hai pha tách riêng biệt và thu hồi phân lớp bên trên.

Tiến hành xác định bằng phương pháp sắc ký khí sử dụng các điều kiện được nêu trong 5.8.4. Bơm các dung dịch hiệu chuẩn (5.8.5.2), dung dịch trắng và dịch chiết nước của mẫu thử.

Sau khi hoàn thành việc thu thập số liệu, dựng các đường chuẩn sử dụng các ion mục tiêu và ion định tính thích hợp. Sử dụng chuẩn nội.

#### 5.8.6 Tính nồng độ chất phân tích

Tính tỷ lệ diện tích pic của mỗi dung dịch hiệu chuẩn bằng cách chia diện tích pic của một thành phần cho diện tích pic của chuẩn nội.

Từ biểu đồ hiệu chuẩn được xây dựng từ các dung dịch hiệu chuẩn, xác định nồng độ chất làm dẻo trong dung dịch chiết nước của mẫu thử.

**CHÚ THÍCH** Hàm lượng chất làm dẻo được xác định trong dung dịch trắng không được vượt quá 10 % hàm lượng trong chất chuẩn hiệu chuẩn thấp nhất.

Tính nồng độ chất làm dẻo trong dịch chiết theo công thức sau:

$$C \text{ [mg / l]} = \frac{C_{c, dm} \text{ [mg / l]}}{10} \quad (8)$$

trong đó

$C_{c, dm}$  là nồng độ của chất làm dẻo trong dịch chiết nước của mẫu thử.

### 5.8.7 Giới hạn và độ chụm

**Bảng 23 – Giới hạn và độ chụm**

Chất	Giới hạn xác định trong dịch chiết mg/l	RSD % tại 0,03 mg/l
Triphenyl photphat	0,03	4,6
Tri- <i>o</i> -cresyl photphat	0,03	5,9
Tri- <i>m</i> -cresyl photphat	0,03	5,0
Tri- <i>p</i> -cresyl photphat	0,03	3,7

Hệ số tương quan ( $r$ ): > 0,995.

### 5.8.8 Báo cáo thử nghiệm

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

- mô tả và nhận dạng vật liệu được thử;
- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- kết quả phân tích chất dẻo trong dịch chiết của vật liệu đồ chơi, tính bằng nồng độ (mg/kg);
- bất kỳ sai khác nào so với quy trình thử đã qui định;
- ngày thử.

## Phụ lục A

(tham khảo)

### Các phương pháp phân tích dung môi dễ bay hơi

#### A.1 Giới thiệu

**CHÚ THÍCH** Vì không có thời gian để công nhận và xem xét kỹ các phương pháp trong Phụ lục A nên các phương pháp trong phụ lục này chỉ để tham khảo, không bắt buộc. Một phòng thí nghiệm đề nghị thực hiện các phương pháp này phải tiến hành sự công nhận, đầy đủ với mục đích các kết quả sẽ được sử dụng.

##### A.1.1 Qui định chung

Thử nghiệm và đánh giá sự phát xạ hóa học là rất quan trọng để xác định các vật liệu an toàn. Nhìn chung, các kết quả của một phương pháp thử phù hợp sẽ cho phép đưa ra kết luận một đồ chơi có an toàn hay không. Vì vậy, phương pháp này phải đưa ra một kết quả thích đáng.

Việc đánh giá sự hít vào các dung môi hữu cơ dễ bay hơi có thể được phân tích bằng phép thử bậc thang.

1. Tổng lượng dung môi hiện có trong mẫu đồ chơi (bậc 1).
2. Tỷ lệ bay hơi (ban đầu) của dung môi từ mẫu đồ chơi (bậc 2).

Bậc 1 được dựa trên giả thuyết xấu nhất được giả định rằng dung môi bất kỳ bay hơi ngay lập tức từ mẫu đồ chơi. Vì lý do này, phương pháp không gian hơi tĩnh (static headspace method) (A.2) với nhiệt độ bay hơi cao (90 °C) được lựa chọn để ước tính tổng lượng dung môi có trong mẫu đồ chơi.

Bậc 2 yêu cầu một thử nghiệm mô phỏng các điều kiện có thực và phân biệt giữa phát xạ ngắn hạn và dài hạn (phản ánh những ảnh hưởng cấp tính và mãn tính). Điều này có thể đạt được bằng cách đo phát xạ từ mẫu trong thời gian dài hơn với một số lần lấy mẫu. Phương pháp giải hấp nhiệt động học (A.3) đo nồng độ dung môi bay hơi được chấp nhận để phân tích sự phát xạ khí từ đồ chơi.

##### A.1.2 Tiếp cận thử nghiệm bậc thang

Trước tiên các mẫu đồ chơi được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ không gian hơi tĩnh (GC-MS static headspace). Hàm lượng được tính bằng µg các hợp chất hữu cơ bay hơi (VOC) trên gam vật liệu đồ chơi. Nếu nồng độ cao xác định được bằng không gian hơi tĩnh (static headspace) thì thử tiếp phương pháp thử thứ hai là giải hấp nhiệt. Ưu điểm của phương pháp thử thứ hai là có thể phản ánh các điều kiện thực, đó là:

1. Phương pháp giải hấp nhiệt có độ nhạy cao hơn nhiều so với phương pháp không gian hơi tĩnh (static headspace) ở cùng một nhiệt độ. Điều này có được là do làm việc dưới các điều kiện động

học cùng với việc làm giàu các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi trong hệ thống bơm được làm lạnh. Sử dụng kỹ thuật này, phát xạ có thể được thu tại nhiệt độ thích hợp là 40 °C.

- Khả năng tồn tại mối liên quan giữa sự phát xạ với một thể tích khí (thể tích khí chiết được) và biểu thị kết quả theo  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Các kết quả này có thể được so sánh với các giới hạn cho trong Bảng 2 F của TCVN 6238-9 : 2010 (EN 71-9 : 2005).

## A.2 Phương pháp sắc ký khí khối phổ không gian hơi tĩnh (GC/MS static headspace)

### A.2.1 Nguyên tắc

Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) trong đồ chơi được nhận dạng và xác định bằng phương pháp sắc ký khí khối phổ không gian hơi tĩnh (GC/MS static headspace). Mẫu được gia nhiệt đến 90 °C trong một lọ đậy kín, để các chất dễ bay hơi thoát khỏi mẫu và hình thành một pha khí bên trên chất rắn. Nhiệt độ này được giữ trong 45 min, pha khí ở giữa được thu lại từ lọ và được bơm trực tiếp vào hệ thống GC/MS. Việc định lượng VOC được thực hiện bằng cách sử dụng toluen- $d_8$  làm chuẩn nội.

### A.2.2 Thuộc thử

Bảng A.1 – Chất phân tích và dung môi

Chất	Số CAS
Metanol (dung môi)	67-56-1
Toluen- $d_8$ (chuẩn nội)	108-88-3
Benzen	71-43-2
Toluen	108-88-3
Etylbenzen	100-41-4
Xylen (tất cả các đồng phân)	106-42-3/5
1,3,5-trimetylbenzen	108-67-6
Tricloetylen	79-01-6
Diclotetan	75-09-2
<i>n</i> -hexan	110-54-3
Nitrobenzen	98-95-3
Xyclohexanon	108-94-1
3,5,5-trimetyl-2-xyclohexen-1-one (isophoron)	78-59-1

### A.2.3 Dung dịch chuẩn

#### A.2.3.1 Quy định chung

Đối với benzen, toluen, etylbenzen, xylen (tất cả các đồng phân), 1,3,5-trimetylbenzen, tricloetylen và diclotetan, chuẩn bị một dung dịch chuẩn gốc hỗn hợp. Đối với *n*-hexan, nitrobenzen, xyclohexanon và 3,5,5-trimetyl-2-xyclohexen-1-one (isophoron), các dung dịch chuẩn gốc riêng biệt được chuẩn bị. Bảo quản các dung dịch chuẩn gốc trong tủ lạnh ở  $(4 \pm 2)$  °C.

**A.2.3.2 Dung dịch chuẩn gốc (xấp xỉ 2 mg/ml)**

Để chuẩn bị dung dịch chuẩn gốc, cân (200 ± 20) mg dung môi thích hợp (xem A.2.3.1), chính xác đến mg, cho vào bình định mức 100 ml. Thêm metanol đến vạch mức và trộn kỹ.

Khi chuẩn bị dung dịch chuẩn gốc hỗn hợp, bắt đầu với dung môi bay hơi thấp nhất/điểm sôi cao nhất.

**A.2.3.3 Dung dịch chuẩn nội gốc (xấp xỉ 2 mg/ml)**

Cân (200 ± 20) mg toluen-d<sub>8</sub>, chính xác đến 0,1 mg, cho vào bình định mức 100 ml. Thêm metanol đến vạch mức và trộn đều.

**A.2.3.4 Dung dịch hiệu chuẩn I (xấp xỉ 0,2 mg/ml)**

Dùng pipet thủy tinh định mức, lấy 10 ml dung dịch chuẩn gốc thích hợp (A.2.3.2) cho vào bình định mức 100 ml. Thêm metanol đến vạch mức và trộn đều.

**A.2.3.5 Dung dịch hiệu chuẩn II (xấp xỉ 0,02 mg/ml)**

Dùng pipet thủy tinh định mức, lấy 10 ml dung dịch hiệu chuẩn thích hợp (A.2.3.4) cho vào bình định mức 100 ml. Thêm metanol đến vạch mức và trộn đều.

**A.2.3.6 Dung dịch chuẩn nội pha loãng (xấp xỉ 0,02 mg/ml)**

Dùng pipet thủy tinh định mức, lấy 1 ml dung dịch chuẩn nội gốc (A.2.3.3) cho vào bình định mức 100 ml. Thêm metanol đến vạch mức và trộn đều.

**A.2.4 Thiết bị, dụng cụ**

**A.2.4.1 Thiết bị sắc ký khí khối phổ và dụng cụ thu mẫu không gian hơi (Gas chromatograph with mass spectrometer detector and headspace sampler)**

**A.2.4.2 Các điều kiện phân tích đối với sắc ký khí khối phổ không gian hơi (GC- MS headspace)**

**Bảng A.2 – Không gian hơi tĩnh (static headspace): Điều kiện phân tích**

Buồng bơm:

Kiểu: Không chia dòng 0,5 min

Khí mang: Heli

Nhiệt độ buồng bơm: 235 °C

Thể tích bơm: 1 ml

Cột: DB-VRX<sup>17</sup>: 30 m x 0,25 mm (ID) x 1,45 µm (độ dày phim), hoặc tương đương

Chương trình nhiệt độ: 40 °C (7 min) – 10 °C/min – 125 °C - 0 min - 15 °C/min - 250 °C (5 min)

Detector: ITD

Kiểu: SIM

<sup>17</sup> DB-VRX<sup>17</sup> là một ví dụ về sản phẩm có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của CEN.

## A.2.5 Cách tiến hành

### A.2.5.1 Chuẩn bị mẫu

Cân (10 ± 5) mg phần mẫu thử, chính xác đến 0,1 mg, cho vào lọ 20 ml và cho thêm 10 µl dung dịch chuẩn nội pha loãng (A.2.3.6). Lập tức đậy nắp lọ. Trước khi phân tích GC/MS, gia nhiệt lọ đến 90 °C và duy trì ở nhiệt độ này trong 45 min.

**CHÚ THÍCH 1** Nếu cần thiết phải xác định các dung môi dễ bay hơi trong mẫu có nồng độ VOC thấp, lượng mẫu có thể tăng đến 300 mg.

**CHÚ THÍCH 2** Nếu mẫu thử phòng thí nghiệm có chứa một số vật liệu khác nhau (ví dụ lều của trẻ em có các vật liệu màu xanh, đỏ và vàng) thì phải phân tích riêng rẽ các vật liệu này.

**CHÚ THÍCH 3** Phần khối lượng các vật liệu khác nhau tương ứng với tổng khối lượng mẫu được xác định để có thể tính được chính xác sự phát xạ của toàn bộ mẫu.

### A.2.5.2 Các chất chuẩn hiệu chuẩn

Chuẩn bị một dãy các chất chuẩn hiệu chuẩn chứa xấp xỉ 0,1 µg, 0,2 µg, 0,5 µg, 1,0 µg và 3 µg các chất phân tích bằng cách lấy lần lượt 5 µl, 10 µl, 25 µl, 50 µl và 150 µl từng dung dịch hiệu chuẩn II (A.2.3.5) và 10 µl dung dịch nội chuẩn pha loãng (A.2.3.6) vào một dãy các lọ 20 ml. Đóng kín lọ ngay sau khi cho các chất chuẩn. Trước khi phân tích GC/MS, gia nhiệt các lọ đến nhiệt độ 90 °C và duy trì ở nhiệt độ này trong 45 min.

### A.2.5.3 Xác định

Tiến hành xác định bằng phương pháp sắc ký khí sử dụng các điều kiện được miêu tả trong A.2.4.2. Bơm khí thu được từ lọ đựng mẫu đã được chuẩn bị tại A.2.5.1. Xử lý tương tự đối với các chất chuẩn hiệu chuẩn (A.2.5.2).

Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi được xác định và định lượng bằng phương pháp GC/MS. Sử dụng ion mục tiêu để định lượng và các ion định tính để nhận dạng sự có mặt của chất này. Thời gian lưu và các ion phân mảnh đặc trưng của hợp chất hữu cơ dễ bay hơi được lựa chọn cho phương pháp không gian hơi được nêu trong Bảng A.3.

Bảng A.3 – Không gian hơi tĩnh (static headspace): Nhận dạng sắc ký

Chất	Thời gian lưu điển hình min	Ion mục tiêu <i>m/z</i>	Ion định tính <i>m/z</i>
Toluen- <i>d</i> <sub>8</sub> (chuẩn nội)	11,4	98	100
Benzen	7,4	78	77/51
Toluen	11,5	91	92/89
Etylbenzen	14,15	91	106/51
<i>m</i> -& <i>p</i> -Xylen	14,5	91	106/105
<i>o</i> -Xylen	15,1	91	106/78
1,3,5-Trimetylbenzen	18,8	105	120/119
Tricloetylen	8,8	130	95/132
Diclotetan	3,4	49	84/86
<i>n</i> -Hexan	4,7	57	85/43
Nitrobenzen	19,05	77	123/51
Xyclohexanon	15,0	98	55/42
Isophoron	19,6	82	39/138

Tính tỷ lệ diện tích pic đối với mỗi chất chuẩn hiệu chuẩn bằng cách chia diện tích pic của ion mục tiêu cho diện tích của chuẩn nội (ion mục tiêu 98). Dụng đường chuẩn bằng cách vẽ biểu đồ tỷ lệ diện tích pic đối với nồng độ hợp chất, theo  $\mu\text{g}$ .

#### A.2.6 Tính nồng độ chất phân tích

Tính tỷ lệ diện tích pic đối với hợp chất trong mẫu bằng cách chia diện tích pic của hợp chất (ion mục tiêu) cho diện tích chuẩn nội (IS) (ion mục tiêu):

*Diện tích pic của vùng chuẩn nội (IS). (ion mục tiêu)*

$$\text{Tỷ lệ diện tích pic} = \frac{\text{Diện tích pic của vùng chuẩn nội (IS). (ion mục tiêu)}}{\text{Diện tích pic của hợp chất (ion mục tiêu)}} \quad (\text{A.1})$$

CHÚ THÍCH Chuẩn nội = Toluen-*d*<sub>8</sub> (ion mục tiêu 98).

Tính lượng VOC (nồng độ ( $x$ ) theo  $\mu\text{g}$ ) bằng cách lập biểu đồ tỷ lệ diện tích pic trong hàm hiệu chuẩn hiện tại:

$$y = a \times x [\mu\text{g}] + b \quad (\text{A.2})$$

$$\text{Nồng độ } x (x) = \frac{y (\text{tỷ lệ diện tích pic}) - b}{a} \quad (\text{theo } \mu\text{g}) \quad (\text{A.3})$$

$$\text{Nồng độ } x (x) = \frac{\mu\text{g} (x)}{g (\text{mẫu}) \text{ trong một lọ}} \quad (\text{theo } \mu\text{g/g}) \quad (\text{A.4})$$

## A.2.7 Sự công nhận, độ chụm và giới hạn

## A.2.7.1 Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng và giới hạn phát xạ

Bảng A.4 – Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng và giới hạn phát xạ

Chất	Giới hạn phát hiện µg nguyên chất	Giới hạn định lượng µg nguyên chất	Giới hạn phát xạ từ vật liệu đồ chơi <sup>a</sup> µg/g		
			Lều	Đồ chơi có thể thổi phồng	Mũ bảo hiểm
Benzen	0,03	0,09	-	-	-
Toluen	0,02	0,06	2	1	0,1
Etylbenzen	0,04	0,11	10	5	0,5
<i>m</i> -& <i>p</i> -Xylen	0,03	0,09	10	5	0,5
<i>o</i> -Xylen	0,02	0,06			
1,3,5-trimetylbenzen	0,01	0,04	2	1	0,1
Triclostylen	0,02	0,05	0,2	0,1	0,05
Diclotetan	0,01	0,03	0,2	0,1	0,05
<i>n</i> -Hexan	0,03	0,09	20	10	1
Nitrobenzen	0,06	0,17	0,2	0,2	0,2
Xyclohexanon	0,03	0,07	0,5	0,25	0,1
Isophoron	0,04	0,12	10	5	0,5

<sup>a</sup> Các giới hạn này xuất phát từ các kết quả nhận được trên mẫu đồ chơi được phân tích bằng cả phương pháp không gian hơi tĩnh (static headspace) (A.2) và phương pháp giải hấp nhiệt (A.3). Các giá trị sau đã được giả định cho khối lượng của loại đồ chơi và thể tích tương ứng của chúng: lều: 1 kg & 1 m<sup>3</sup>; đồ chơi có thể thổi phồng: 500 g & 25 m<sup>3</sup> (thể tích trống mà 10 % lượng hít vào); mũ bảo hiểm: 200 g & 0,01 m<sup>3</sup> (thể tích bên trong). Các giới hạn này phải được xem là chỉ thị và nếu có thể thay thế các giá trị chính xác hơn để đưa ra sự giả định, các giới hạn này có thể được điều chỉnh bằng cách áp dụng công thức sau [xuất phát từ hệ số nạp mẫu tương đối (xem A.3.6.2)]:

$$\text{Giới hạn phát xạ điều chỉnh} = \frac{\text{giới hạn phát xạ} \times \text{khối lượng đồ chơi giả định} \times \text{thể tích tham chiếu thay thế}}{\text{khối lượng đồ chơi thay thế} \times \text{thể tích tham chiếu giả định}}$$

## A.2.7.2 Độ lặp lại/độ tái lập

Độ lặp lại của phương pháp không gian hơi tĩnh (static headspace) đã được xác định bằng cách thực hiện năm phép đo lặp lại của các dung dịch chuẩn và phát xạ từ ba mẫu đồ chơi. Các mức độ hiệu chuẩn cho dung dịch chuẩn và kết quả đối với độ lệch chuẩn tương đối (RSD) được chỉ ra trong Bảng A.5. Các kết quả đối với ba mẫu đồ chơi và các độ lệch chuẩn tương đối của chúng (RSD) được chỉ ra trong Bảng A.6.



**Bảng A.5 – Không gian hơi tĩnh (static headspace): Mức hiệu chuẩn đối với dung dịch chuẩn và độ lệch chuẩn tương đối (RSD)<sup>a</sup>**

Chất	Độ lệch chuẩn tương đối (%)					
	Mức 1 0,1 µg	Mức 2 0,2 µg	Mức 3 0,4 µg	Mức 4 1 µg	Mức 5 2 µg	Mức 6 3 µg
Benzen	2,4	3,8	0,8	14,0	6,0	
Toluen	5,1	3,5	2,2	4,7	0,5	
Etylbenzen	10,1	7,3	4,7	14,4	5,2	
<i>m</i> -& <i>p</i> -Xylen	10,5	5,4	4,3	11,2	2,6	
<i>o</i> -Xylen	4,2	4,9	4,8	12,6	12,5	
1,3,5-Trimetylbenzen	3,3	3,9	6,4	11,2	6,1	
Tricloroetylen	7,5	3,3	1,3	7,2	8,4	3,4
Diclorometan	2,4	9,4	1,7	3,4	6,9	
<i>n</i> -Hexan	7,1	8,5	0,5	0,1	0,4	
Nitrobenzen	12,4	6,8	3,5	3,4		
Xyclohexanon	4,7	4,8	5,7	3,9		6,5
Isophoron	7,9	9,0	7,8			0,2

<sup>a</sup> Thực hiện năm lần xác định đối với mỗi nồng độ.

Bảng A.6 – Không gian hơi tĩnh (static headspace): Kết quả đối với ba mẫu đồ chơi

Chất	Phân tích mẫu						Giá trị trung bình s	RDS %
	1 µg/g	2 µg/g	3 µg/g	4 µg/g	5 µg/g	6 µg/g		
<b>Mẫu đồ chơi 1</b>								
Toluen	0,30	0,20	0,28	0,31	0,35	0,29	20,2	
n-Hexan	0,11	0,12	0,13	0,10	0,10	0,11	11,6	
Xyclohexanon	21,9	19,8	17,2	17,3	13,5	17,9	17,4	
Isophoron	43,4	48,4	44,6	37,0	36,1	41,9	12,5	
<b>Mẫu đồ chơi 2</b>								
Toluen	2,35	2,65	2,25	2,93	2,28	2,56	11,9	
n-Hexan	0,15	0,13	0,16	0,15	0,21	0,15	18,8	
Xyclohexanon	9,4	9,0	7,2	10,3	13,4	9,9	23,3	
Isophoron	15,1	15,1	30,6	20,4	15,9	19,4	34,0	
<b>Mẫu đồ chơi 3</b>								
Toluen	0,85	0,72	0,74	0,82	0,90	0,81	9,3	
Etylbenzen	0,52	0,41	0,45	0,41	0,69	0,50	23,9	
m- & p-Xylen	0,71	0,53	0,44	0,50	0,72	0,58	22,1	
o-Xylen	0,43	0,45	0,37	0,39	0,71	0,47	29,3	
n-Hexan	0,20	0,18	0,19	0,22	0,20	0,20	7,5	
1,3,5-Trimetylbenzen	0,16	0,13	0,14	0,09	0,12	0,13	20,2	

### A.2.7.3 Tính chất tuyến tính

Tính chất tuyến tính đã được xác định bằng cách sử dụng các số liệu nhận được đối với việc xác định độ chính xác cộng với giá trị trắng. Giá trị trung bình đối với từng nồng độ của các dung dịch chuẩn đã được xác định và sử dụng cho phân tích hồi quy. Đường chuẩn được xây dựng cho năm mức nồng độ. Các số liệu nhận được cho một số dung môi quan tâm được chỉ ra trong Bảng A.7.

Bảng A.7 – Các dung môi quan tâm

Chất	Phương trình hiệu chuẩn	R
Benzen	$Y = 0,0250 + 3,5216 x$	0,9992
Toluen	$Y = 0,0922 + 4,6073 x$	0,9991
Etylbenzen	$Y = 0,0661 + 4,1928 x$	0,9978
<i>m</i> -& <i>p</i> -Xylen	$Y = 0,3813 + 3,4990 x$	0,9973
<i>o</i> -Xylen	$Y = 0,2143 + 3,7119 x$	0,9975
1,3,5-Trimetylbenzen	$Y = 0,2786 + 3,3833 x$	0,9966
Tricloetylen	$Y = -0,0989 + 1,6924 x$	0,9990
Diclotetan	$Y = -0,0050 + 1,7835 x$	0,9998
<i>n</i> -Hexan	$Y = -0,2190 + 3,2625 x$	0,9959
Nitrobenzen	$Y = -0,0001 + 1,4090 x$	0,9993
Xyclohexanon	$Y = 0,0452 + 0,8614 x$	0,9988
Isophoron	$Y = 0,1055 + 2,0738 x$	0,9998

### A.3 Phương pháp giải hấp nhiệt - GC/MS

#### A.3.1 Nguyên tắc

Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi trong đồ chơi được nhận dạng và xác định bằng phương pháp giải hấp nhiệt - GC/MS. Trước tiên mẫu được chiết trong một thiết bị chiết nhiệt tại 40 °C trong 15 min bằng cách bẫy hơi trên một ống hấp thụ lấy mẫu khí. Sau đó các ống được giải hấp nhiệt và chất phân tích được tập trung tại đầu vào của hệ thống GC/MS bằng cách thu hồi lạnh và sau đó được bơm vào để phân tích định tính và định lượng. Việc định lượng VOC được thực hiện có sử dụng toluen- $d_6$  làm chất chuẩn nội.

Việc xác định VOC đạt được bằng cách lấy mẫu trên Tenax TA™ sau đó tiến hành giải hấp nhiệt và phân tích sắc ký khí phù hợp với EN/ISO 16017-1 và ISO/DIS 16000-6.

#### A.3.2 Thuốc thử

##### A.3.2.1 Chất hấp thụ

Tenax TA™, (poly(2,6-diphenyl-*p*-phenylen oxit)), cỡ hạt 0,18 – 0,25 mm (60 – 80 mắt lưới)

##### A.3.2.2 Chất phân tích và dung môi

Xem Bảng A.1

##### A.3.3 Dung dịch chuẩn

Xem A.2.3

**A.3.4 Thiết bị, dụng cụ****A.3.4.1 Thiết bị sắc ký khí khối phổ****A.3.4.2 Thiết bị giải hấp nhiệt – GC/MS****A.3.4.2.1 Dụng cụ chiết nhiệt**

Dụng cụ để gia nhiệt: mẫu đến 40 °C trong 15 min được điều chỉnh bởi một dòng khí sạch hoặc khí trơ.

**A.3.4.2.2 Ống hấp thụ**

Ống thủy tinh, thép không gỉ hoặc thép không gỉ được bọc silica được nhồi ít nhất 200 mg chất hấp thụ Tenax TA™.

Lưới bằng thép không gỉ hoặc bông thủy tinh chưa silan hóa được sử dụng để giữ chất hấp thụ trong ống. Các ống phải được nhồi và gắn kín phù hợp với EN/ISO 16017-1.

Hai ống hấp thụ được nối với nhau được sử dụng để thu hơi thoát ra từ thiết bị chiết (A.3.4.2.1)

**A.3.4.2.3 Dụng cụ hiệu chuẩn ống**

Dụng cụ để dẫn chất chuẩn lỏng hoặc khí vào đầu lấy mẫu của ống hấp thụ (A.3.4.2.2) trong dòng khí trơ (như được miêu tả trong EN/ISO 16017-1).

**A.3.4.2.4 Dụng cụ điều hòa ống**

Dụng cụ dùng để điều hòa sơ bộ ống hấp thụ trước khi chúng được sử dụng để thu hồi hơi, hoặc chính là thiết bị giải hấp nhiệt (A.3.4.2.5) hoặc thiết bị riêng biệt có khả năng gia nhiệt ống trong dòng khí mang trơ.

**A.3.4.2.5 Dụng cụ giải hấp nhiệt**

Dụng cụ giải hấp nhiệt đáp ứng các yêu cầu của EN/ISO 16017-1.

**A.3.4.3 Dụng cụ hiệu chuẩn lưu lượng kế**

Một lưu lượng kế bọt khí hoặc dụng cụ thích hợp để hiệu chuẩn dòng khí.

## A.3.4.4 Các điều kiện phân tích cho việc giải hấp nhiệt: Các điều kiện phân tích

Bảng A.8 – Giải hấp nhiệt: Các điều kiện phân tích

Dụng cụ	Điều kiện phân tích	
Thiết bị giải hấp nhiệt	Kiểu mẫu loại bỏ mẫu	
	Kiểu :	không chia dòng
	Nhiệt độ ban đầu:	30 °C
	Thời gian trì hoãn:	0,30 min
	Tốc độ ban đầu:	60 °C/min
	Nhiệt độ cuối đầu tiên:	300 °C
	Thời gian cuối đầu tiên:	5 min
	Đường chuyển:	300 °C
Khí mang	Helii 5,0	
Cột	5% phenyl polysilphenylen-siloxan (HP-Ultra 2 <sup>18</sup> hoặc tương đương): 50 m, ID: 0,32 mm, phủ: 0,25 µm	
Buồng bơm	Kiểu:	không chia dòng 1,5 min
	Thời gian cân bằng:	0,5 min
Thiết bị sấy lạnh	Nhiệt độ ban đầu:	-150 °C
	Tốc độ sấy:	10 °C/s
	Nhiệt độ cuối đầu tiên:	300 °C
	Thời gian cuối đầu tiên:	3 min
	Đệm thủy tinh	nhồi đầy Tenax TA™
Detector	MSD	
	Phạm vi quét:	35 m/z đến 450 m/z

## A.3.5 Cách tiến hành

## A.3.5.1 Chuẩn bị ống hấp thụ

## A.3.5.1.1 Quy định chung

Điều hòa sơ bộ; lưu giữ ống hấp thụ đã điều hòa; điều hòa lại, và lưu giữ ống mẫu đã được nạp theo EN/ISO 16017-1.

## A.3.5.1.2 Điều hòa sơ bộ ống hấp thụ

Trước khi sử dụng, điều hòa ống hấp thụ (A.3.4.2.2) ít nhất 18 h trong dòng khí mang 100 ml/min tại nhiệt độ 330 °C bằng dụng cụ điều hòa ống (A.3.4.2.4)

## A.3.5.1.3 Lưu giữ ống hấp thụ đã điều hòa

Đóng ống hấp thụ đã được điều hòa bằng nắp đậy và để trong hộp kín tại nhiệt độ phòng.

<sup>18</sup> HP-Ultra 2 là một ví dụ về sản phẩm có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của CEN.

**A.3.5.1.4 Điều hòa lại ống hấp thụ đã được điều hòa sơ bộ**

Trước khi sử dụng ống hấp thụ đã được điều hòa sơ bộ, loại bỏ vết hữu cơ bay hơi bị bẫy trên ống ở nhiệt độ 300 °C trong 10 min. Xác định độ sạch của ống bằng phân tích ống chưa được nạp theo các điều kiện thông thường. Mức độ sạch của ống hấp thụ có thể chấp nhận được nếu các pic nhận được nhỏ hơn 10 % diện tích pic của chất phân tích quan tâm (ENV 13999-1:2001). Trong trường hợp này, diện tích pic phải nhỏ hơn 10 % diện tích của nồng độ chuẩn thấp nhất. Nếu giá trị này quá cao, lặp lại quy trình điều hòa.

**A.3.5.2 Chuẩn bị mẫu và giải hấp**

Cân ( $50 \pm 5$ ) mg phân mẫu thử, chính xác đến 0,1 mg, cho vào cốc đựng của thiết bị chiết nhiệt (A.3.4.2.1). Chiết mẫu trong 15 min ở 40 °C với dòng nitơ tốc độ 20 ml/min, thu khí bay hơi trên hai ống hấp thụ đã điều hòa (xem A.2.5.1) được nối với nhau. Đẩy ống ngay sau khi lấy mẫu. Phân tích ống mẫu đã được nạp càng sớm càng tốt để tránh thất thoát, trong vòng tháng sau khi thu mẫu (ENV 13999-1:2001)<sup>19</sup>.

Trước khi phân tích, bơm vào ống đã được nạp 10 µl dung dịch chuẩn nội pha loãng (A.1.3.6) sử dụng thiết bị hiệu chuẩn ống (A.3.4.2.3) trong dòng khí nitơ tốc độ 100 ml/min. Đẩy ống ngay sau khi cho thêm dung dịch chuẩn nội. Sử dụng các điều kiện quy định trong Bảng A.8, giải hấp nhiệt ống trong thiết bị giải hấp nhiệt (A.3.4.2.5), thu hồi lạnh luồng khí vào hệ thống sắc ký khí. Để đảm bảo giải hấp hoàn toàn hơi được thu trong ống hấp thụ, thực hiện việc giải hấp lần thứ hai trong cùng điều kiện. Phân tích hơi thu được bằng phương pháp GC/MS (xem A.3.5.4).

**A.3.5.3 Các chất chuẩn hiệu chuẩn**

Chuẩn bị một dãy các chất chuẩn hiệu chuẩn chứa xấp xỉ 0,1 µg, 0,2 µg, 0,5 µg, 1 µg và 3 µg các chất phân tích bằng cách pha lần lượt 5 µl, 10 µl, 25 µl, 50 µl và 150 µl mỗi dung dịch hiệu chuẩn II (A.2.3.5) với 10 µl dung dịch chuẩn nội pha loãng (A.2.3.6) vào một dãy các ống hấp thụ đã điều hòa sử dụng thiết bị hiệu chuẩn ống (A.3.4.2.3) và một dòng nitơ tốc độ 100 ml/min. Đẩy bình ngay sau khi cho thêm các chất chuẩn.

Giải hấp nhiệt các ống hấp thụ đã được bơm chất ở trên trong thiết bị giải hấp nhiệt, sử dụng các điều kiện giống với việc phân tích mẫu.

**A.3.5.4 Phát hiện và định lượng**

Tiến hành phân tích VOC bằng phương pháp GC/MS (xem bảng A.8). Sử dụng ion mục tiêu để định lượng và ion định tính để nhận dạng các chất. Trong Bảng A.9 chỉ ra thời gian lưu và các ion phân mảnh đặc trưng của các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi được lựa chọn cho phương pháp giải hấp nhiệt được nêu.

<sup>19</sup> Vẫn chưa xác định được ảnh hưởng của việc lưu giữ mẫu, mặc dù theo một số kinh nghiệm (ECA, 1993) mẫu có thể ổn định vài tháng tại nhiệt độ phòng (ENV 13999-1:2001).

Bảng A.9 – Giải hấp nhiệt: Nhận dạng sắc ký

Chất	Thời gian lưu điển hình min	Ion mục tiêu m/z	Ion định tính m/z
Toluen-d <sub>6</sub> (chuẩn nội)	5,82	98	100
Benzen	4,57	78	77/51
Toluen	5,87	91	92/89
Etylbenzen	7,13	91	106/51
<i>m</i> - & <i>p</i> -Xylen	7,23	91	106/105
<i>o</i> -Xylen	7,58	91	106/78
1,3,5-Trimetylbenzen	8,48	105	120/119
Tricloetylen	4,98	130	95/132
Diclotetan	4,02	49	84/86
<i>n</i> -hexan	3,90	57	85/43
Nitrobenzen	9,97	77	123/51
Xyclohexanon	7,53	55	98/42
Isophoron	10,34	82	39/138

Tính tỷ lệ diện tích pic cho mỗi chất chuẩn hiệu chuẩn bằng cách chia diện tích pic của ion mục tiêu cho diện tích của chuẩn nội (ion mục tiêu 98). Dùng đường chuẩn bằng cách vẽ biểu đồ tỷ lệ diện tích pic đối với nồng độ hợp chất theo  $\mu\text{g}$ . Xác định phạm vi tuyến tính đối với mỗi chất phân tích.

### A.3.6 Tính nồng độ chất phân tích

#### A.3.6.1 Tính theo $\mu\text{g/g}$

Xem A.2.6

#### A.3.6.2 Tính theo $\mu\text{g/m}^3$

So sánh kết quả của phương pháp giải hấp nhiệt (theo  $\mu\text{g/g}$ ) với các giới hạn tính theo  $\mu\text{g/m}^3$ . Các thông số sau được sử dụng làm cơ sở cho những tính toán này.

Lều và sản phẩm tương tự    Thể tích tham khảo của lều chơi: 1 m<sup>3</sup>

Mũ bảo hiểm và sản phẩm tương tự    Thể tích tham khảo: 0,01 m<sup>3</sup> (dựa trên dữ liệu nhân trắc cho đường kính đầu tối đa của 97 % trẻ em trai 12 tuổi là 25,6 cm)

Đồ chơi có thể thổi phồng    Khối lượng tham khảo: 25 m<sup>3</sup> (thể tích trong) chấp nhận rằng chỉ 10 % thể tích trên được hít vào.

Trước tiên, tính hệ số nạp  $L$  theo  $\text{g/m}^3$  và hệ số nạp tương quan với thể tích ống chiết thủy tinh.

Ví dụ về các sản phẩm dạng lều:

1. Hệ số nạp phòng trẻ em: khối lượng của lều theo  $\text{g} / 1 \text{ m}^3$  ( $M_{\text{th}} / 1 \text{ m}^3$ );

2. Thể tích ống hấp thụ: 0,00002361 m<sup>3</sup> ( $V_0$ )

Hệ số nạp của ống hấp thụ được tính ( $L$ ):  $M_{\text{th}} / 1 \text{ m}^3 \longrightarrow M_s / 0,00002361 \text{ m}^3$ .

**CHÚ THÍCH** Có thể chọn khối lượng đã được tính này để phân tích hoặc có thể chọn khối lượng khác tương quan với khối lượng đã được tính.

Với khối lượng (đã được tính) này, có thể xác định được lượng thoát ra của VOC ( $M_{\text{nguyên chất}}$ ) theo các điều kiện mong đợi.

Hơn nữa, cần phải đối chiếu lượng thoát ra với thể tích khí đem chiết (dòng nitơ 20 ml/min trong 15 min = 300 ml):

$$C_x [\mu\text{g}/\text{m}^3] = \frac{C_{\text{nguyên chất}} [\mu\text{g}] \times 1000}{V_{\text{khí}} [\text{L}]} \quad (\text{A.5})$$

Lượng của các chất dễ bay hơi tính theo  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  được tính theo:

$$C_x = \frac{M_{\text{nguyên chất}} V_o M_{\text{đồ chơi}}}{V_{\text{khí}} M_a V_{\text{tham khảo}}} \times 1000 = \frac{M_{\text{nguyên chất}}}{V_{\text{khí}}} \times L_{\text{tương đối}} \times 1000 \quad (\text{A.6})$$

trong đó

$C_x$  là nồng độ của chất dễ bay hơi trong ống hấp thụ [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]

$M_{\text{nguyên chất}}$  là khối lượng của chất dễ bay hơi nguyên chất từ mẫu thử [ $\mu\text{g}$ ]

$V_o$  là thể tích của ống hấp thụ [ $\text{m}^3$ ]

$V_{\text{khí}}$  là thể tích khí đem chiết [L] (thời gian lấy mẫu x dòng nitơ)

$V_{\text{tham khảo}}$  là thể tích tham khảo [ $\text{m}^3$ ]

$M_{\text{đồ chơi}}$  là tổng khối lượng của mẫu đồ chơi [g]

$M_a$  là khối lượng của phần mẫu thử [g]

$L$  là hệ số nạp =  $M_a / V_o$  [ $\text{g}/\text{m}^3$ ]

$L_{\text{tương đối}}$  là hệ số nạp tương đối =  $M_{\text{đồ chơi}} V_o / V_{\text{so sánh}} M_a$

### A.3.7 Sự công nhận, độ chụm và các giới hạn

#### A.3.7.1 Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng và giới hạn phát xạ

Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng được xác định bằng việc thực hiện lặp lại năm lần việc bơm trực tiếp chất chuẩn có nồng độ thấp nhất vào ống hấp thụ đã được điều hòa và phân tích, tính toán lượng phát xạ theo cùng cách như đối với mẫu thử (xem A.3.6.2.).



Bảng A.10 – Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng và giới hạn phát xạ

Chất	Giới hạn phát hiện <sup>a</sup> µg/m <sup>3</sup>	Giới hạn định lượng <sup>a</sup> µg/m <sup>3</sup>	Giới hạn phát xạ từ vật liệu đồ chơi µg/m <sup>3</sup>
Benzen	7,9	24	-
Toluen	7,9	24	260
Etylbenzen	6,3	19	5000
<i>m</i> -& <i>p</i> -Xylen	3,1	9	870 (tổng cộng)
<i>o</i> -Xylen	6,3	19	
1,3,5-Trimetylbenzen	7,9	24	2500
Tricloetylen	11,0	33	33 (giới hạn xác định)
Diclometan	11,0	33	3000
<i>n</i> -Hexan	14,2	43	1800
Nitrobenzen	11,0	33	33 (giới hạn xác định)
Xyclohexanon	9,4	28	136
Isophoron	9,4	28	200

<sup>a</sup> Các giới hạn dùng cho lâu và thực hiện các giả định sau:  
 $V_0 = 0,00002361 \text{ m}^3$ ,  $M_{\text{đồ chơi}} = 1000 \text{ g}$ ,  $M_0 = 0,050 \text{ g}$  và  $V_{\text{tham khảo}} = 1 \text{ m}^3$

### A.3.7.2 Độ lặp lại và độ tái lập

Mức hiệu chuẩn đối với các dung dịch chuẩn và độ lệch chuẩn tương đối (RSD) được chỉ ra trong Bảng A.11. Kết quả cho mẫu thử được chỉ ra trong Bảng A.12 và Bảng A.13.

**Bảng A.11 – Giải hấp nhiệt: Mức hiệu chuẩn cho dung dịch chuẩn và độ lệch chuẩn tương đối (RSD)<sup>a</sup>**

Chất	Độ lệch chuẩn tương đối (%)					
	Mức 1 0,02 µg	Mức 2 0,04 µg	Mức 3 0,1 µg	Mức 4 0,2 µg	Mức 5 1 µg	Mức 6 2 µg
Benzen	12,5	7,0	2,7	1,0	7,3	3,3
Toluen	13,6	7,2	10,6	0,8	12,9	14,8
Etylbenzen	1,9	5,6	0,5	8,3	11,7	13,3
<i>m</i> -& <i>p</i> -Xylen		1,2	9,9	1,4	1,4 <sup>b</sup>	13,0
<i>o</i> -Xylen	5,3	13,4	9,2	10,2	8,2	0,9
1,3,5-Trimetylbenzen	1,6	3,0	7,6	2,3	4,8	13,7
Tricloetylen	3,3	4,1	6,9	8,6	12,4	
Dicliometan	8,5	8,9	0,3	2,5	2,2	
<i>n</i> -Hexan	3,8	1,8	3,7		0,2	3,8
Nitrobenzen	8,4	2,7	3,4	1,3	1,0	
	Mức 1 0,04 µg	Mức 2 0,1 µg	Mức 3 0,4 µg	Mức 4 1 µg	Mức 5 3 µg	Mức 6 6 µg
Xyclohexanon	5,1	4,2	5,1	0,6	2,2	0,4
Isophoron	6,6	0,4	0,5	2,4	1,1	1,7

<sup>a</sup> Đối với từng nồng độ xác định năm lần.  
<sup>b</sup> Mức 0,4 µg.

**Bảng A.12 – Giải hấp nhiệt: Các kết quả của mẫu đồ chơi có mức nồng độ cao**

Chất	Kết quả phân tích mẫu						
	1 µg/m <sup>3</sup>	2 µg/m <sup>3</sup>	3 µg/m <sup>3</sup>	4 µg/m <sup>3</sup>	5 µg/m <sup>3</sup>	Giá trị trung bình s	RSD %
Toluen	209	215	252	355	235	253	23,5
Etylbenzen	88	77	84	69	60	76	15
Xylen	148	142	167	148	152	151	6,2
1,3,5-Trimetylbenzen	13,1	8,4	13,6	13,8	12,5	12,3	18,1
Xyclohexanon	6890	5490	6140	5640	6270	6090	9,1
Isophoron	20900	19200	19200	15400	17400	18400	11,5
TVOC <sup>a</sup>	37700	25000	36500	30700	34500	32900	15,7

<sup>a</sup> TVOC = tổng các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi.

Bảng A.13 – Giải hấp nhiệt: Các kết quả của mẫu đồ chơi có mức nồng độ thấp

Chất	Kết quả phân tích mẫu						
	1 µg/m <sup>3</sup>	2 µg/m <sup>3</sup>	3 µg/m <sup>3</sup>	4 µg/m <sup>3</sup>	5 µg/m <sup>3</sup>	Giá trị trung bình s	RSD %
in	13,1	10,9	15,3	13,5	13,0	13,2	11,9
enzen	0,5	0,55	0,6	0,6	0,6	0,57	7,8
i (tất cả các đồng phân)	0,85	1,0	0,8	0,8	0,8	0,85	10,2
-Trimetylbenzen	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,22	20,3

### 3.3 Tính chất tuyến tính

Đu nhận được cho một số dung môi quan tâm được thể hiện trong Bảng A.14

Bảng A.14 – Một số dung môi quan tâm

Chất	Phương trình hiệu chuẩn	R
enzen	$Y = 0,0655 + 4,4284 x$	0,9998
oluen	$Y = 0,0742 + 4,4714 x$	0,9996
tylbenzen	$Y = 0,1104 + 5,0734 x$	0,9986
-& p-Xylen	$Y = 0,0891 + 4,3747 x$	0,9992
Xylen	$Y = -0,0477 + 4,7417 x$	1,0000
3,5-Trimetylbenzen	$Y = 0,0350 + 4,8485 x$	0,9996
icloetylen	$Y = 0,0120 + 0,9984 x$	0,9998
idometan	$Y = 0,0303 + 1,6393 x$	0,9995
Hexan	$Y = -0,0280 + 5,4802 x$	0,9999
itrobenzen	$Y = -0,0874 + 3,710 x$	0,9964
yclohexanon	$Y = 0,0881 + 2,7227 x$	1,0000
ophoron	$Y = 0,2269 + 4,8978 x$	0,9972

**Phụ lục B**

(tham khảo)

**Sự công nhận các phương pháp thử**

Các phương pháp mô tả trong tiêu chuẩn này đã được xây dựng và công nhận nhờ sử dụng định ước xem xét tương đương (peer-review protocol) dựa trên định ước đã được tổ chức quốc tế AOAC sử dụng. Các số liệu công nhận đạt được trong quá trình xây dựng các phương pháp đáp ứng các giới hạn chấp nhận được lặp lại (độ lặp lại RSD) dựa trên các giá trị thực nghiệm thống kê do Horwitz tạo ra. (Phần trăm thu hồi yêu cầu phải nằm trong phạm vi được quy định trong chương trình đã xác minh tương đương của AOAC).

Tuy nhiên, lưu ý rằng các số liệu công nhận chủ yếu đạt được nhờ sử dụng các dung dịch thêm chuẩn chứ không phải là các dịch chiết từ vật liệu đồ chơi. Ngoại trừ: các chất chống cháy (sợi pha), chất bảo quản gỗ (gỗ pha) và chất bảo quản (chất lỏng có bọt được thêm chuẩn (spiked party bubble liquid)).

## Phụ lục C

(tham khảo)

## Chất màu – Phân tích cấu hình

## C.1 Các điều kiện của thiết bị LC-MS cho phân tích cấu hình

Cột :	C12, 80 Å, TMS – có nắp đậy (Phenomenex Max RP <sup>20</sup> , hoặc tương đương), 150 mm x 2 mm
Pha động A :	Amoni axetat 10 mmol/l đến pH 3,6
Pha động B :	Axetonitril
Tốc độ dòng :	0,3 ml/min
Gradient:	xem Bảng C.1

Bảng C.1 – Chương trình Gradient

Thời gian min	Pha động A %	Pha động B %
0	60,0	40,0
15,0	40,0	60,0
25,0	20,0	80,0
28,0	20,0	80,0
30,0	60,0	40,0
32,0	60,0	40,0

## C.2 Phân tích cấu hình bằng phương pháp LC- MS và LC- MS- MS

Khi xác định ion khối lượng của mỗi chất màu, người ta thấy rằng C.1 Solvent Yellow 2 (Vàng dung môi C.1 2) và C.1 Solvent Yellow 3 (Vàng dung môi C.1 3) cùng có ion khối lượng giống nhau ( $M^+$  226,1). Trên sắc ký đồ ghi nhận ion lựa chọn (SIR) ( $M^+$  226,1) nhận thấy có hai pic riêng rẽ, tách biệt.

Người ta cũng đã phát hiện ra các pic không mong đợi trong sắc ký đồ ion lựa chọn (SIR). Điều này được cho là do các chất nhiễm bẩn có trong chất chuẩn màu có khối lượng tương tự với chất màu quan tâm.

Cả hai vấn đề trên đã được khắc phục bằng việc sử dụng phương pháp LC-MS-MS. Kỹ thuật này chỉ được áp dụng từ đầu những năm 1990 và có khả năng nhận dạng các hợp chất. Chỉ với phương pháp LC-MS thường không phá vỡ các hợp chất như cách làm của GC-MS, và thường để ion  $M^+$  còn nguyên vẹn. Với việc đưa vào MS-MS, MS đầu tiên được sử dụng để kiểm tra ion lựa chọn  $M^+$ . Ion này sau đó bị vỡ thành nhiều phân mảnh (ion con) trong vùng va chạm, các phân mảnh (ion con) này có thể được phát hiện bằng MS lần thứ hai thực hiện theo kiểu SIM.

<sup>20</sup> Phenomenex Max RP là một ví dụ về sản phẩm có trên thị trường. Thông tin trên được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của CEN.

Với việc thử nghiệm sơ bộ ion  $M^+$ , cùng với phân mảnh duy nhất của ion không khẳng định được chắc chắn cấu hình của các hợp chất. Áp dụng phương pháp này, hai pic trong sắc ký đồ của ion  $M^+$  226,1 có thể được xác định. Kỹ thuật này cũng giảm thiểu nhiễu gây nên bởi các chất nhiễm bẩn trên sắc ký đồ.

**CHÚ THÍCH** Các điều kiện sau thích hợp cho việc phân tích chất màu:

Tính phân cực:	Phun mạ ion dương ( $ES^+$ )
Mao dẫn (kV):	3,00
Nhiệt độ nguồn ( $^{\circ}C$ ):	120
Nhiệt độ desonvat hoá( $^{\circ}C$ ):	400
Dòng chảy khí hình nón (l/h):	105
Dòng chảy khí desonvat hoá (l/h):	619
Số nhân (V):	650

**Phụ lục ZA**

(tham khảo)

**Sự liên quan giữa tiêu chuẩn này với các yêu cầu thiết yếu hoặc các điều khoản khác của Chỉ thị EU**

Tiêu chuẩn này do Ủy ban Châu Âu và Hiệp hội Tự do Thương mại châu Âu ủy quyền cho CEN biên soạn và dựa trên các yêu cầu quan trọng của Chỉ thị EU 88/378/EEC.

**CẢNH BÁO:** Các yêu cầu khác và chỉ thị EU khác có thể áp dụng được cho các sản phẩm thuộc phạm vi áp dụng của tiêu chuẩn này.

Các điều sau được của tiêu chuẩn được nêu chi tiết trong bảng ZA.1 tham khảo từ các yêu cầu của chỉ thị 88/378/EEC.

Phù hợp với tiêu chuẩn này cũng có nghĩa là phù hợp với các yêu cầu thiết yếu đặc biệt của Chỉ thị liên quan và kết hợp với các quy định của EFTA.

**Bảng ZA.1 - Mối tương quan giữa tiêu chuẩn và Chỉ thị 88/378/EEC**

<b>Yêu cầu trong Chỉ thị 88/378/EEC</b>	<b>Điều tương ứng trong tiêu chuẩn</b>
<b>Phụ lục II. 3.1 Tính chất hóa học</b>	Điều 5
<b>Phụ lục II. 3.3 Tính chất hóa học</b>	Điều 5

## Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] EN 71-3: 1994, *Safety of toys - Part 3: Migration of certain elements.*
  - [2] TCVN 8308 (EN 1541), *Giấy và cactông tiếp xúc với thực phẩm - Phương pháp xác định formaldehyt trong dịch chiết nước.*
  - [3] Directive 2003/11/EC of the European Parliament and of the Council of 6 February 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (pentabromodiphenyl ether, octabromodiphenyl ether) [Official Journal of the European Communities, No. L 42, 14.2.2003].
  - [4] Directive 2002/61/EC of the European Parliament and of the Council of 19 July 2002 amending for the nineteenth time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (azocolourants) [Official Journal of the European Communities, No. L 243, 11.9.2002].
  - [5] ECA-Report No. 13 (1993): *Determination of VOCs emitted from indoor materials and products - Interlaboratory comparison of small chamber measurements, EUR 15054 EN, 1993.*
  - [6] ISO/DIS 16000-6, *Indoor air - Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MSD/FID.*
  - [7] ISO 16017-1, *Indoor, ambient and workplace air - Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography - Part 1: Pumped sampling.*
  - [8] ENV 13999-1, *Adhesives - Short term method for measuring the emission properties of low-solvent or solvent-free adhesives after application - Part 1: General procedure.*
  - [9] W.Horwitz, "Evaluation of Analytical method for regulations of food and drugs" *Anal.Chem.* 1982, No 54, 67 A - 76 A.
  - [10] Pocklington, W.D. (1990 - IUPAC), *Pure App. Chem.* 62, 149-162: *Harmonized Protocols for the adoption of Standardized analytical methods for presentation of their performance characteristics.*
  - [11] AOAC Peer-Verified methods program, *Manual on Policies and Procedures, 1995 AOAC International, Arlington, VA 22201-3301 USA.*
-