

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 10946:2015
ISO/TS 16190:2013**

Xuất bản lần 1

**GIÀY DÉP - CÁC CHẤT CÓ HẠI TIỀM ẨN TRONG GIÀY
DÉP VÀ CÁC CHI TIẾT CỦA GIÀY DÉP - PHƯƠNG PHÁP
ĐỊNH LƯỢNG HYDROCARBON (PAH) THƠM ĐA VÒNG
(PAH) CÓ TRONG VẬT LIỆU LÀM GIÀY DÉP**

*Footwear - Critical substances potentially present in footwear and footwear components -
Test method to quantitatively determine polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in footwear
materials*

HÀ NỘI - 2015

Mục lục

Lời nói đầu.....	4
1 Phạm vi áp dụng.....	5
2 Tài liệu viện dẫn.....	5
3 Nguyên tắc.....	6
4 Hóa chất	6
5 Thiết bị, dụng cụ và vật liệu.....	7
6 Cách tiến hành.....	7
6.1 Chuẩn bị các dung dịch chuẩn	7
6.2 Chuẩn bị mẫu.....	9
6.3 Chiết	9
6.4 Phương pháp xác định.....	9
7 Định lượng	9
8 Hiệu năng của phương pháp	10
9 Báo cáo thử nghiệm.....	10

Lời nói đầu

TCVN 10946:2015 hoàn toàn tương đương với ISO/TS 16190:2013.

TCVN 10946:2015 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 216
Giấy dếp biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định,
Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Giày dép - Các chất có hại tiềm ẩn trong giày dép và các chi tiết của giày dép - Phương pháp định lượng hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) có trong vật liệu làm giày dép

Footwear – Critical substances potentially present in footwear and footwear components – Test method to quantitatively determine polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in footwear materials

CẢNH BÁO - Việc sử dụng hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) có thể nguy hiểm.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định lượng hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) có trong giày dép và chi tiết của giày dép.

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).

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

ISO 17993:2002, *Water quality – Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water by HPLC with fluorescence detection after liquid-liquid extraction* [Chất lượng nước – Xác định 15 hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) có trong nước bằng HPLC ghép nối dò huỳnh quang sau khi chiết chất lỏng-chất lỏng]

ISO 28540:2011, *Water quality – Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water – Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS)* [Chất lượng nước – Xác định 16 hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) có trong nước – Phương pháp sử dụng sắc ký khí khối phổ (GC-MS)]

3 Nguyên tắc

Mẫu thử được chiết bằng *n*-hexan ở 60 °C trong bể siêu âm trong 1 h. Sau đó, một phần dịch chiết được phân tích bằng kỹ thuật sắc ký.

Xem ISO/TR 16178:2012, Bảng 1, qui định rõ các vật liệu liên quan đến phương pháp xác định này.

4 Hóa chất

Tất cả các hóa chất phải đạt cấp phân tích.

4.1 n-Hexan, số CAS¹⁾: 110-54-3.

4.2 Dung dịch gốc PAH được chứng nhận, có 18 thành phần khác nhau được qui định trong 6.1.3, mỗi thành phần có nồng độ 100 µg/ml.

CHÚ THÍCH Các dung dịch thương mại bán sẵn trên thị trường.

4.3 Chất chuẩn nội

- Naphthalen-d8, số CAS: 1146-65-2
- Pyren-d10, số CAS: 1718-52-1
- Perylen-d12, số CAS: 1520-96-3
- Anthracen-d10, số CAS: 1719-06-8
- Phenanthren-d10, số CAS: 1517-22-2
- Triphenylbenzen, số CAS: 612-71-5
- Benzo[a]pyren-d12, số CAS: 63466-71-7

CHÚ THÍCH Danh sách dưới đây nêu các ví dụ về sự tương ứng giữa PAH và các chất chuẩn nội đơteri hóa.

Tên	Chất chuẩn nội
Naphthalen	Naphthalen-d8
Axaphthylen	Pyren-d10 hoặc Anthracen-d10 hoặc Phenanthren-d10
Axaphthen	Pyren-d10 hoặc Anthracen-d10 hoặc Phenanthren-d10
Floren	Pyren-d10 hoặc Anthracen-d10 hoặc Phenanthren-d10
Phenanthren	Pyren-d10 hoặc Anthracen-d10 hoặc Phenanthren-d10
Anthracen	Pyren-d10 hoặc Anthracen-d10 hoặc Phenanthren-d10
Floranthen	Pyren-d10 hoặc Anthracen-d10 hoặc Phenanthren-d10
Pyren	Pyren-d10 hoặc Anthracen-d10 hoặc Phenanthren-d10

¹ Mã số hóa học của các chất

Benzo[a]antraxen	Pyren-d10 hoặc Antraxen-d10 hoặc Phenantren-d10
Benzo[e]pyren	Pyren-d10 hoặc Antraxen-d10 hoặc Phenantren-d10
Benzo[j]floranthen	Pyren-d10 hoặc Antraxen-d10 hoặc Phenantren-d10
Crysen	Pyren-d10 hoặc Antraxen-d10 hoặc Phenantren-d10
Benzo[b]floranthen	Benzo[a]pyren-d12 hoặc Perylen-d12 hoặc Triphenylbenzen
Benzo[k]floranthen	Benzo[a]pyren-d12 hoặc Perylen-d12 hoặc Triphenylbenzen
Benzo[a]pyren	Benzo[a]pyren-d12 hoặc Perylen-d12 hoặc Triphenylbenzen
Indeno[1,2,3-cd]pyren	Benzo[a]pyren-d12 hoặc Perylen-d12 hoặc Triphenylbenzen
Dibenzo[a,h]antraxen	Benzo[a]pyren-d12 hoặc Perylen-d12 hoặc Triphenylbenzen
Benzo[g,h,i]perylene	Benzo[a]pyren-d12 hoặc Perylen-d12 hoặc Triphenylbenzen

4.4 Cách bảo quản

Dung dịch gốc PAH được chứng nhận (4.2) và chất chuẩn nội (4.3) phải được lưu giữ ở $4^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ và bảo quản trong bóng tối.

5 Thiết bị, dụng cụ và vật liệu

5.1 Cân phân tích.

5.2 Bình có nắp đậy khóa được.

5.3 Bể siêu âm (kiểm soát được nhiệt độ).

5.4 Micropipet, 50 µl và 100 µl.

5.5 Pipet, dung tích từ 0,5 ml đến 5 ml.

5.6 Bình định mức, 10 ml và 100 ml.

5.7 Các kỹ thuật sắc ký phù hợp để phân tích PAH

VÍ DỤ Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC): detector huỳnh quang (FLD) và detector mảng diot (DAD); phương pháp detector chọn lọc khối lượng (MS hoặc MS-MS): sắc ký khí có detector chọn lọc khối lượng (GC-MS hoặc GC-MS-MS).

5.8 Bộ lọc màng PTFE, có lỗ rộng 0,45 µm.

6 Cách tiến hành

6.1 Chuẩn bị các dung dịch chuẩn

6.1.1 Dung dịch chuẩn nội gốc (mỗi dung dịch có nồng độ 100 µg/ml)

Dùng cân phân tích (5.1) cân 0,01 g từng chất chuẩn nội (4.3) cho vào các bình định mức 100 ml (5.6) và cho thêm n-hexan (4.1) đến vạch định mức.

TCVN 10946:2015

Thời gian bảo quản tối đa dung dịch chuẩn nội gốc này là 3 tháng. Dung dịch này được lưu giữ ở $4^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ và bảo quản trong bóng tối.

CHÚ THÍCH Các dung dịch thương mại bán sẵn trên thị trường.

6.1.2 Dung dịch chuẩn nội (5 µg/ml)

Cho 0,5 ml của từng dung dịch chuẩn nội (6.1.1) cho vào bình định mức 10 ml (5.6) và cho thêm n-hexan (4.1) đến vạch định mức.

6.1.3 PAH

18 PAH bao gồm:

Naphthalen	Số CAS: 91-20-3
Axênaphthylen	Số CAS: 208-96-8
Axênaphthen	Số CAS: 83-32-9
Floren	Số CAS: 86-73-7
Phenantren	Số CAS: 85-01-8
Antraxen	Số CAS: 120-12-7
Floranthén	Số CAS: 206-44-0
Pyren	Số CAS: 129-00-0
Benzo[a]antraxen	Số CAS: 56-55-3
Benzo[e]pyren	Số CAS: 192-97-2
Benzo[j]floranthén	Số CAS: 205-82-3
Crysen	Số CAS: 218-01-9
Benzo[b]floranthén	Số CAS: 205-99-2
Benzo[k]floranthén	Số CAS: 207-08-9
Benzo[a]pyren	Số CAS: 50-32-8
Indeno[1,2,3-cd]pyren	Số CAS: 193-39-5
Dibenzo[a,h]antraxen	Số CAS: 53-70-3
Benzo[g,h,i]perylen	Số CAS: 191-24-2

6.1.4 Dung dịch chuẩn PAH (0,5 µg/ml)

Cho 9 ml n-hexan (4.1) vào trong bình định mức 10 ml (5.6), cho thêm 50 µl dung dịch gốc PAH (4.2) và sau đó cho thêm n-hexan (4.1) đến vạch định mức.

6.1.5 Dung dịch hiệu chuẩn PAH (0,05 µg/ml)

Cho 1 ml dung dịch chuẩn PAH (6.1.4) và 0,1 ml dung dịch chuẩn nội (6.1.2) vào bình định mức 10 ml (5.6) và cho thêm n-hexan (4.1) đến vạch định mức.

6.2 Chuẩn bị mẫu

Tháo giấy dệp và tách rời các loại vật liệu khác nhau thành ba loại: Da, vật liệu dệt và polyme.

Mỗi mẫu thử phải gồm một loại vật liệu (da hoặc vật liệu dệt hoặc polyme), được thử riêng rẽ.

Cắt mỗi loại vật liệu thành các miếng có chiều dài cạnh đến 3 mm.

6.3 Chiết

Cân 1 g ± 0,001 g mẫu thử (m_s) bằng cân phân tích (5.1) cho vào bình (5.2) và trộn với 9,9 ml n-hexan (4.1) và 0,1 ml dung dịch chuẩn nội (6.1.2). Chiết ở 60 °C trong bể siêu âm (5.3) trong 1 h.

Sau khi để nguội đến nhiệt độ phòng, lọc dung dịch [nếu cần thiết qua bộ lọc màng PTFE (5.8)].

6.4 Phương pháp xác định

6.4.1 Phương pháp HPLC

Xác định PAH theo ISO 17993:2002, 8.5. Ví dụ về các điều kiện của sắc ký được nêu trong ISO 17993:2002, Phụ lục A.

Việc sử dụng chất chuẩn nội là không bắt buộc đối với phương pháp HPLC.

6.4.2 Phương pháp GC-MS

Xác định PAH theo ISO 28540:2011, Điều 10.

Ví dụ về các điều kiện của sắc ký được nêu trong ISO 28540:2011, Phụ lục A.

7 Định lượng

Hàm lượng của từng chất riêng lẻ được tính theo công thức sau, dưới dạng tỷ lệ khối lượng w , tính bằng mg/kg.

$$w = \frac{A_{PAH-S} \cdot C_{PAH-Std} \cdot V}{A_{PAH-Std} \cdot m_s} \cdot \frac{A_{Int,Std}}{A_{Int,S}}$$

Trong đó

A_{PAH-S}	là diện tích peak của các thành phần PAH trong mẫu;
$A_{PAH-Std}$	là diện tích peak của các thành phần PAH trong dung dịch hiệu chuẩn;
$C_{PAH-Std}$	là nồng độ của các thành phần PAH trong dung dịch hiệu chuẩn (µg/ml);
V	là thể tích cuối cùng của mẫu (ml) ($V = 10$ ml theo 6.3);
m_s	là khối lượng của mẫu (g);

TCVN 10946:2015

$A_{int,Std}$ là diện tích peak của chất chuẩn nội trong dung dịch hiệu chuẩn;

$A_{int,S}$ là diện tích peak của chất chuẩn nội trong mẫu.

8 Hiệu năng của phương pháp

Phòng thí nghiệm phải xác định giới hạn định lượng cho từng PAH, có tính đến kỹ thuật lựa chọn (6.4).

Giới hạn định lượng này nhỏ hơn hoặc bằng 0,2 mg/kg đối với từng PAH.

9 Báo cáo thử nghiệm

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

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
 - b) Ngày thử;
 - c) Tất cả các chi tiết cần thiết để nhận biết đầy đủ mẫu được thử;
 - d) Các loại vật liệu khác nhau (6.2) được thử;
 - e) Điều kiện lưu giữ mẫu trước khi thử, nếu có;
 - f) Kỹ thuật lựa chọn trong 6.4;
 - g) Lượng xác định được của từng chất trong số 18 PAH, tính bằng mg/kg;
 - h) Bất kỳ sai khác nào so với tiêu chuẩn này.
-