

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 6238-5A:2017**

**ISO 8124-5:2015**

Xuất bản lần 1

**AN TOÀN ĐỒ CHƠI TRẺ EM - PHẦN 5A: XÁC ĐỊNH TỔNG  
HÀM LƯỢNG MỘT SỐ NGUYÊN TỐ TRONG ĐỒ CHƠI**

*Safety of toys - Part 5: Determination of total concentration of certain elements in toys*

**HÀ NỘI - 2017**

## Lời nói đầu

TCVN 6238-5A:2017 hoàn toàn tương đương với ISO 8124-5:2015

TCVN 6238-5A:2017 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 6238-1:2017 (ISO 8124-1:2014), Phần 1: Các yêu cầu an toàn liên quan đến tính chất cơ lý.
- TCVN 6238-2:2017 (ISO 8124-2:2014), Phần 2 : Tính cháy.
- TCVN 6238-3:2011 (ISO 8124-3:2010), Phần 3: Giới hạn mức thôi nhiễm của một số nguyên tố độc hại.
- TCVN 6238-4A:2017 (ISO 8124-4:2014), Phần 4A: Đu, cầu trượt và các đồ chơi vận động tương tự sử dụng tại gia đình.
- 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 6238-5A:2007 (ISO 8124-5:2015), Phần 5A: Xác định tổng hàm lượng một số nguyên tố trong đồ chơi.
- TCVN 6238-5:1997 (EN 71-5:1993), Phần 5: Bộ đồ chơi hóa học ngoài bộ đồ chơi thực nghiệm.
- TCVN 6238-6:2015 (ISO 8124-6:2014), Phần 6: Một số este phtalat trong đồ chơi và sản phẩm dành cho trẻ em.
- TCVN 6238-7:2017 (ISO 8124-7:2015), Phần 7: Yêu cầu và phương pháp thử cho sơn dùng bằng tay.
- TCVN 6238-8:2015 (ISO/TR 8124-8:2014), Phần 8: Hướng dẫn xác định tuổi 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.

## Lời giới thiệu

Xem A.1 (sử dụng và áp dụng).

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định tổng hàm lượng của một số nguyên tố có trong vật liệu đồ chơi. Tiêu chuẩn có thể được sử dụng để quyết định xem đồ chơi có cần phải thử theo phương pháp quy định trong TCVN 6238-3 (ISO 8124-3) hoặc trong các tiêu chuẩn khác tương đương hay không, ví dụ EN 71-3:1994/AC:2002 hoặc ASTM F963. Một vật liệu được coi là phù hợp với yêu cầu của TCVN 6238-3 (ISO 8124-3) nếu kết quả thử tổng hàm lượng nguyên tố thấp hơn các giới hạn được quy định trong TCVN 6238-3 (ISO 8124-3), Bảng 1. Nếu giá trị đó vượt quá các giới hạn nêu trong TCVN 6238-3 (ISO 8124-3), Bảng 1 thì phải thử nghiệm theo TCVN 6238-3 (ISO 8124-3) để xác định sự phù hợp với tiêu chuẩn đó.

Ngoài ra, trong phạm vi của tiêu chuẩn này có thể đưa ra các quyết định về sự phù hợp của vật liệu với yêu cầu bất kỳ về giới hạn tổng hàm lượng của một số nguyên tố.

Khi có yêu cầu về thử nghiệm thôi nhiễm, tiêu chuẩn này chỉ được sử dụng để xác nhận về mặt định tính sự phù hợp với các giới hạn quy định.

Người sử dụng tiêu chuẩn này được lưu ý rằng tiêu chuẩn chỉ được xây dựng cho tám nguyên tố liệt kê trong Bảng 1. Việc sử dụng phương pháp này cho các nguyên tố khác phải được xem xét, quyết định bởi người sử dụng.

## An toàn đồ chơi trẻ em -

### Phần 5A: Xác định tổng hàm lượng một số nguyên tố trong đồ chơi

*Safety of toys -*

*Part 5: Determination of total concentration of certain elements in toys*

#### 1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp lấy mẫu và vô cơ hóa mẫu trước khi tiến hành phân tích tổng hàm lượng các nguyên tố như antimon, asen, bari, cadimi, crom, chì, thủy ngân và selen có trong vật liệu đồ chơi và các chi tiết của đồ chơi.

**CHÚ THÍCH** Các nguyên tố khác có thể được xác định theo phương pháp này miễn sao chứng minh được tính năng phân tích đầy đủ. Nhà sản xuất được khuyến khích áp dụng phương pháp này và các giới hạn quy định trong TCVN 6238-3 (ISO 8124-3) cho nguyên vật liệu được sử dụng trong sản xuất đồ chơi để tăng mức độ phù hợp với các yêu cầu trong TCVN 6238-3 (ISO 8124-3).

1.2 Các phương pháp vô cơ hóa mẫu đối với các nguyên tố nêu trong 1.1 được quy định cho các loại vật liệu đồ chơi sau:

- Lớp phủ sơn, vec ni, sơn dầu, mực in, polyme và các lớp phủ tương tự;
- Vật liệu polyme và các vật liệu tương tự, gồm vật liệu nhiều lớp (laminat), có hoặc không gia cường vật liệu dệt, nhưng không bao gồm các vật liệu dệt khác;
- Giấy, giấy các tông và các tông;
- Vật liệu dệt tự nhiên hoặc tổng hợp;
- Vật liệu kim loại có phủ hoặc không phủ;
- Vật liệu khác được nhuộm khối hoặc không (ví dụ gỗ, ván sợi ép, ván gỗ ép, vật liệu xương và da thuộc);
- Vật liệu có khả năng để lại vết (ví dụ vật liệu graphit trong bút chì và mực lỏng trong bút mực);
- Vật liệu dẻo dùng để nặn, gồm đất sét nặn và gel nặn;
- Sơn được dùng trong đồ chơi, gồm sơn dùng bằng tay, vec ni, sơn dầu và vật liệu tương tự ở dạng rắn hoặc lỏng;

– Vật liệu bao gói là một phần của đồ chơi hoặc có giá trị dùng để chơi (xem A.2.1, bao gói).

**CHÚ THÍCH** Phương pháp vô cơ hóa mẫu đối với thủy tinh, gốm và vật liệu silicat khác hoặc polyme flo hóa hoặc lớp phủ polyme flo hóa không được mô tả trong tiêu chuẩn và các loại vật liệu đồ chơi này nằm ngoài phạm vi của tiêu chuẩn (xem A.1, sử dụng và áp dụng).

## 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 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.

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

TCVN 6238-1 (ISO 8124-1), *An toàn đồ chơi trẻ em – Phần 1: Các yêu cầu an toàn liên quan đến tính chất cơ lý*.

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

## 3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này, áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau đây.

### 3.1

**Vật liệu nền** (base material)

Vật liệu mà trên đó các lớp phủ (3.2) có thể được hình thành hoặc đọng lại.

### 3.2

**Lớp phủ** (coating)

Tất cả các lớp vật liệu được hình thành hoặc đọng lại trên vật liệu nền (3.1) của đồ chơi bao gồm sơn, vecni, sơn dầu, mực in, polyme hoặc các hợp chất khác có bản chất tương tự, có hoặc không có các hạt kim loại, không quan tâm đến cách thức chúng được phủ lên đồ chơi.

**CHÚ THÍCH 1** Định nghĩa này bao gồm lớp phủ kim loại được phủ lên bề mặt kim loại như là lớp phủ mạ điện. Tuy nhiên, chỉ thử lớp mạ điện nếu có thể cạo (3.8) được lớp mạ đó ra; nếu không được, có thể thử lớp mạ cùng với vật liệu nền.

### 3.3

**Vô cơ hóa mẫu hoàn toàn** (complete digestion)

Phá vỡ hoàn toàn vật liệu ban đầu và chỉ để lại cặn không hòa tan.

### 3.4

**Mẫu thử hỗn hợp** (composite test portion)

Mẫu thử (3.9) gồm nhiều hơn một loại vật liệu tương tự hoặc vật liệu cùng màu.

**3.5**

**Giới hạn phát hiện của thiết bị** (detection limit of instrument)

Ba lần độ lệch chuẩn của kết quả thu được trong phép thử trắng khi sử dụng thiết bị nhất định.

**3.6**

**Mẫu phòng thí nghiệm** (laboratory sample)

Đồ chơi ở dạng được bán ngoài thị trường hoặc ở dạng được thiết kế để đưa ra thị trường.

**3.7**

**Mẫu trắng** (sample blank)

Dung dịch trải qua quá trình vô cơ hóa mẫu tương tự như quá trình sử dụng để vô cơ hóa mẫu thử (3.9) và bao gồm tất cả các hóa chất nhưng không có mẫu thử.

**3.8**

**Cạo** (scraping)

Quy trình cơ học sử dụng để lấy lớp phủ (3.2) ra khỏi vật liệu nền (3.1) bằng cách sử dụng một lưỡi dao sắc, ví dụ như dao cạo.

**3.9**

**Mẫu thử** (test portion)

Vật liệu đơn lẻ được lấy từ một phần tiếp xúc được của mẫu phòng thí nghiệm (3.6).

**CHÚ THÍCH 1** Định nghĩa này loại trừ việc hỗn hợp các vật liệu khác nhau, ví dụ không được hỗn hợp vật liệu dệt và lớp phủ sơn.

## **4 Nguyên tắc**

Mẫu thử đã chuẩn bị được vô cơ hóa mẫu bằng axit mạnh tại nhiệt độ cao sử dụng kỹ thuật vô cơ hóa mẫu bằng bếp điện, kỹ thuật vô cơ hóa mẫu bằng khối nóng hoặc hệ thống vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng. Phương pháp vô cơ hóa mẫu bằng axit nóng phá hủy nền vật liệu, cho phép các nguyên tố cần phân tích được hòa tan và được định lượng bằng thiết bị phân tích phù hợp (xem Điều 9, giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích bằng thiết bị).

## **5 Thuốc thử và thiết bị, dụng cụ**

### **5.1 Thuốc thử**

Chỉ sử dụng các hóa chất tinh khiết phân tích được công nhận hoặc hóa chất tương đương. Nồng độ của chất phân tích hoặc chất ảnh hưởng trong thuốc thử và trong nước phải không đáng kể khi so sánh với nồng độ thấp nhất được xác định.

Phải sử dụng thuốc thử cấp "kim loại dạng vết" hoặc cấp tương đương để pha chế các chuẩn xây dựng đường chuẩn sử dụng trong bước định lượng bằng thiết bị.

**5.1.1 Axit nitric, đặc 1,40 g/ml, 65 % (v/v), cấp tinh khiết phân tích.**

**5.1.2 Axit nitric, 10 % (v/v):** Thêm 100 ml axit nitric đặc (5.1.1) vào 500 ml nước (5.1.4). Pha loãng với nước (5.1.4) đến 1000 ml.

**5.1.3 Axit clohydric, đặc 1,19 g/ml, 37 % (v/v),** cấp tinh khiết phân tích.

**5.1.4 Nước,** tối thiểu là nước tinh khiết loại 3 phù hợp với TCVN 4851 (ISO 3696).

**5.1.5 Hydro peoxit, 30 % (v/v).**

**CHÚ THÍCH** Hydro peoxit chưa được ổn định phải được lưu giữ lạnh (nhiệt độ 4°C hoặc thấp hơn).

**5.1.6 Metylen clorua,** cấp tinh khiết phân tích.

**5.1.7 Dung dịch axeton/etanol,** hỗn hợp 1:1 của etanol tuyệt đối và axeton (cấp tinh khiết phân tích).

## **5.2 Thiết bị, dụng cụ**

Tất cả các thiết bị bằng thủy tinh phải được ngâm trong dung dịch axit nitric 10 % (v/v) (5.1.2) trong ít nhất 2 h và sau đó được tráng bằng nước khử ion trước khi sử dụng.

### **5.2.1 Hệ thống vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng**

Hệ thống chuẩn bị mẫu bằng lò vi sóng có lắp đặt giá giữ mẫu và bình vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng áp suất cao (5.2.2, bình vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng áp suất cao).

**CHÚ THÍCH 1** Một số model hệ thống vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng loại mới hơn không sử dụng bình vô cơ hóa mẫu áp suất cao và các hệ thống này có thể được sử dụng thay thế miễn là chúng có tính năng tương đương.

**CHÚ THÍCH 2** Có nhiều khuyến cáo về vấn đề an toàn và vận hành đối với model này và nhà sản xuất thiết bị lò vi sóng sử dụng trong các phòng thử nghiệm riêng biệt. Người phân tích phải tham khảo theo sổ tay hướng dẫn, nhà sản xuất và tài liệu để có thể vận hành đúng và an toàn thiết bị lò vi sóng cũng như bình vô cơ hóa mẫu (xem A.3 cảnh báo liên quan đến việc sử dụng phương pháp vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng).

### **5.2.2 Bình vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng áp suất cao**

Bình có nắp đậy có dung tích phù hợp được thiết kế để vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng. Nên sử dụng bình có khả năng chịu được ở nhiệt độ ít nhất bằng 225 °C và áp suất bên trong ít nhất bằng 3000 kPa. Lớp trong của bình phải bằng PTFE (polytetrafluoroetylen)/TFM [tris-( $\alpha$ -trifluorometyl- $\beta$ , $\beta$ -difluorovinyl)-1,3,5-enzentricarboxylat] hoặc PTFE/PFA (perfluoroalkyletylen) hoặc vật liệu trơ hóa học khác. Bình phải được lắp một van hoặc đĩa tự ngắt an toàn để bảo vệ bình không bị vỡ hoặc đẩy nắp bình ra ngoài.

**CHÚ THÍCH 1** Lớp lót trong phải được kiểm tra thường xuyên để phát hiện các dấu hiệu hư hại hóa học hoặc vật lý.

**CHÚ THÍCH 2** Áp suất bên trong vượt quá 3000 kPa có thể xảy ra với một số mẫu, ví dụ bút màu và trong các trường hợp như vậy phải sử dụng một bình cao áp phù hợp, ví dụ 5000 kPa.

**5.2.3 Dao,** hoặc dụng cụ cạo hoặc cắt phù hợp.

**5.2.4 Máy nghiền sử dụng trong phòng thí nghiệm**

- 5.2.5 Máy nghiền quay, thường hay dùng các máy nghiền đá.
- 5.2.6 Máy ly tâm, có khả năng ly tâm ở tốc độ  $(5000 \pm 500) \text{ g}^{-1}$ , với các ống tương thích.
- 5.2.7 Cân phân tích, có thể cân chính xác đến 0,0001 g.
- 5.2.8 Phễu lọc tinh bằng Polypropylen hoặc PFTE, cỡ lỗ 0,45  $\mu\text{m}$ .
- 5.2.9 Bình định mức, dung tích 25 ml hoặc 100 ml có nắp đậy.
- 5.2.10 Pipet, loại 1 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml v.v...
- 5.2.11 Cốc, dung tích khác nhau gồm 25 ml, 50 ml, 100 ml v.v...
- 5.2.12 Bếp điện, có thể vận hành ở nhiệt độ bề mặt lên đến ít nhất 140 °C.

**CHÚ THÍCH** Miếng là bếp điện có thể gia nhiệt thêm theo yêu cầu, sử dụng tấm thủy tinh bền nhiệt dày 12 mm đến 25 mm đặt lên trên bếp sẽ giúp giảm hiện tượng nóng cục bộ thường có của các bếp điện.

### 5.2.13 Giấy lọc và phễu lọc

5.2.14 Thiết bị vô cơ hóa mẫu khối nóng, khối kim loại được gia nhiệt có cài đặt nhiệt độ ít nhất lên đến 140 °C (có thể cài đặt theo chương trình và có các tấm nhiệt) và các bình vô cơ hóa mẫu có dung tích phù hợp.

## 6 Lựa chọn và hỗn hợp mẫu thử

Xem A.1.2 (các xem xét thực tế để quyết định có hỗn hợp mẫu thử hay không).

### 6.1 Lựa chọn mẫu thử

Mẫu thử phải được lấy từ các phần tiếp xúc được [xem TCVN 6238-1 (ISO 8124-1)] của mẫu phòng thí nghiệm theo Điều 7 (chuẩn bị mẫu thử). Nếu cần, mẫu phòng thí nghiệm phải trải qua các phép thử tương ứng theo tiêu chuẩn TCVN 6238-1 (ISO 8124-1), trước khi xem xét khả năng tiếp xúc được. Các vật liệu tương tự nhau trong mẫu phòng thí nghiệm có thể được kết hợp và xử lý như một mẫu thử riêng, nhưng không được phép sử dụng mẫu phòng thí nghiệm bổ sung. Nếu không thể thu được ít nhất 10 mg thì không thực hiện thử nghiệm và phải báo cáo theo Điều 11 c) (báo cáo thử nghiệm).

Nên lấy khối lượng mẫu thử trong khoảng 100 mg khi có được lượng vật liệu phù hợp.

### 6.2 Hỗn hợp mẫu thử

Từ ba mẫu thử trở lên có thể được kết hợp tạo thành một mẫu thử hỗn hợp miễn là giới hạn phát hiện yêu cầu có thể đạt được (xem A.1.2, xem xét thực tế để quyết định có hỗn hợp mẫu thử hay không) và các vật liệu được kết hợp giống nhau về bản chất.

Không được phép hỗn hợp các vật liệu khác nhau, ví dụ hỗn hợp vật liệu dệt và lớp sơn phủ. Khi tính toán hàm lượng của một nguyên tố quan tâm trong một vật liệu, người ta coi tổng hàm lượng của nguyên tố đó được tìm thấy trong mẫu đã được vô cơ hóa có chứa trong bất kỳ một vật liệu thành

<sup>1)</sup>  $g = 9,806 65 \text{ m/s}$ .



phần nào. Sử dụng giả thiết này và khối lượng của các vật liệu riêng biệt, tính tổng hàm lượng của nguyên tố quan tâm đối với từng vật liệu riêng biệt trong mẫu thử hỗn hợp.

## 7 Chuẩn bị mẫu thử

Các vật liệu lấy từ mẫu phòng thí nghiệm được chọn để thử theo Điều 6 (lựa chọn và hỗn hợp mẫu thử) và được lấy ra bằng dụng cụ cắt như dao, banh, kéo, dụng cụ mài và nghiền như mô tả dưới đây. Nếu sử dụng máy nghiền [như máy nghiền (5.2.4) hoặc dụng cụ nghiền quay (5.2.5) với các đầu nghiền dùng một lần] thì các phần bị nhiễm bẩn bất kỳ phải được rửa sạch hoặc loại bỏ giữa hai lần sử dụng để tránh nhiễm chéo. Đảm bảo rằng dụng cụ không làm nhiễm bẩn vật liệu được chuẩn bị.

Trong 7.1 đến 7.9, lấy đủ lượng vật liệu để có được khối lượng mẫu thử trong khoảng từ 10 mg đến 100 mg. Trong trường hợp có ít hơn 10 mg vật liệu (xem 6.1, lựa chọn mẫu thử) thì không cần phải thử và phải báo cáo theo Điều 11 c) (Báo cáo thử nghiệm).

Vô cơ hóa mẫu thử đã chuẩn bị theo quy trình mô tả trong 8.1 (vô cơ hóa bằng lò vi sóng) hoặc 8.2 (vô cơ hóa mẫu bằng bếp điện và vô cơ hóa mẫu bằng khối nóng).

### 7.1 Lớp phủ sơn, vecni, sơn dầu, mực in, polyme và lớp phủ tương tự

Lấy từng lớp phủ khác nhau từ mẫu phòng thí nghiệm bằng cách cạo xuống lớp vật liệu nền, cẩn thận để tránh lấy phải vật liệu nền. Khi có lớp phủ in bản đá (dot printing), không thể tách riêng các màu ra và vì vậy cần lấy các lớp phủ này theo cách sao cho thu được một mẫu thử đại diện.

Đối với một số lớp phủ đọng trên vật liệu nền không phải polyme, cho phép thêm vài giọt dung môi như hỗn hợp aceton/etanol (5.1.7) hoặc metylen clorua (5.1.6), để làm mềm lớp sơn và dễ dàng lấy chúng ra khỏi vật liệu nền.

Trong lần đầu tiên, nên sử dụng aceton/etanol (5.1.7). Nếu việc xử lý này không hiệu quả trong việc lấy lớp phủ ra thì có thể sử dụng metylen clorua trong tủ hút.

Nếu dùng phương pháp xử lý bằng dung môi thì phải đảm bảo rằng tất cả các vết dung môi được loại bỏ bằng cách cho bay hơi trước khi vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng (xem 8.1, vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng). Chia lớp phủ đã lấy thành các mẫu nhỏ có độ dài tối đa theo hướng bất kỳ bằng 2 mm để thuận lợi cho việc vô cơ hóa mẫu.

### 7.2 Vật liệu polyme và tương tự, gồm laminat có hoặc không gia cường vật liệu dệt, nhưng không bao gồm vật liệu dệt khác

Cạo ra, cắt hoặc nghiền vật liệu khô sạch thành các miếng nhỏ có chiều dài tối đa theo hướng bất kỳ bằng 2 mm bằng dao hoặc dụng cụ cắt hoặc cạo phù hợp.

### 7.3 Giấy, giấy các tông và các tông

Xem A.2.2 (giấy, giấy các tông và các tông).

Cắt vật liệu thành các miếng nhỏ có chiều dài tối đa theo hướng bất kỳ bằng 2 mm bằng dụng cụ cắt phù hợp.

Nếu giấy hoặc giấy các tông được thử có phủ sơn, vecni, sơn dầu, mực in, keo dính hoặc lớp phủ tương tự, mẫu thử của lớp phủ không được tách riêng ra. Trong trường hợp như vậy lấy mẫu thử từ vật liệu sao cho nó bao gồm các phần đại diện của vùng được phủ.

Vật liệu được in, trong đó mực in là một phần của vật liệu nền thì phải được chuẩn bị giống như với mẫu không được in.

#### **7.4 Vật liệu dẹt tự nhiên hoặc tổng hợp**

Cắt vật liệu thành các miếng nhỏ có chiều dài tối đa theo hướng bất kỳ bằng 2 mm bằng dụng cụ cắt phù hợp.

Nếu mẫu không ở dạng vật liệu đồng nhất hoặc có màu đồng nhất, thì có thể lấy mẫu thử từ từng vật liệu hoặc màu khác nhau với khối lượng lớn hơn 100 mg. Các vật liệu hoặc màu có lượng nằm trong khoảng từ 10 mg đến 100 mg phải tạo thành phần của mẫu thử được lấy từ vật liệu chính.

Mẫu thử được lấy từ vật liệu dẹt có hoa văn phải đại diện cho toàn bộ vật liệu.

#### **7.5 Các vật liệu khác, được nhuộm khối hoặc không**

Cắt, cạo hoặc nghiền vật liệu thành các miếng nhỏ có chiều dài tối đa theo hướng bất kỳ bằng 2 mm bằng dụng cụ cắt phù hợp.

#### **7.6 Vật liệu để lại vết**

Lấy mẫu thử từ từng vật liệu khác nhau trong mẫu phòng thí nghiệm, ở dạng mà chúng xuất hiện trong mẫu phòng thí nghiệm, đảm bảo vật liệu được cắt thành các miếng nhỏ có chiều dài tối đa theo hướng bất kỳ bằng 2 mm.

#### **7.7 Vật liệu dẻo dùng để nặn gồm đất sét nặn và gel nặn**

Lấy mẫu thử từ từng vật liệu hoặc màu khác nhau của vật liệu ở dạng mà chúng xuất hiện trong mẫu phòng thí nghiệm, nghĩa là không để vật liệu bị khô. Cắt vật liệu thành miếng nhỏ có chiều dài tối đa theo hướng bất kỳ bằng 2 mm.

#### **7.8 Sơn, bao gồm sơn dùng bằng tay, vec ni, sơn dầu và vật liệu tương tự ở dạng rắn hoặc lỏng**

##### **7.8.1 Vật liệu ở dạng rắn**

Sử dụng dụng cụ phù hợp để xay, nghiền hoặc cắt mẫu thành các phần có chiều dài tối đa theo hướng bất kỳ bằng 2 mm.

Sơn dùng bằng tay ở dạng bột phải được pha loãng với nước (5.1.4) theo hướng dẫn của nhà sản xuất và sau đó chuẩn bị theo 7.8.2 (vật liệu ở dạng lỏng).

##### **7.8.2 Vật liệu ở dạng lỏng**

Đảm bảo rằng tất cả các vật liệu lắng xuống được hợp nhất trong mẫu bằng cách cạo và lắc cơ học trong thời gian dài. Ngay trước khi lấy mẫu, đảm bảo chất lỏng đồng nhất bằng cách khuấy hoặc lắc trong 5 min. Lấy mẫu thử với lượng nằm trong khoảng từ 10 mg và 100 mg. Trong trường hợp lượng

mẫu thử lấy được nhỏ hơn 10 mg vật liệu (xem 6.1, lựa chọn mẫu thử), không phải thử và báo cáo theo Điều 11 c) (báo cáo thử nghiệm). Vô cơ hóa mẫu đã chuẩn bị theo 8.1 (vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng) hoặc 8.2 (vô cơ hóa mẫu bằng bếp điện và khối nóng).

Nếu yêu cầu chất lỏng này phải hóa rắn hoặc khô trong quá trình sử dụng dự kiến thì nó phải được phủ lên trên một tấm thủy tinh sạch và được sấy khô đến khối lượng không đổi trước khi lấy mẫu thử theo 7.1 (lớp phủ sơn, vec ni, sơn dầu, mực in, polyme lớp phủ và tương tự).

Báo cáo theo Điều 11 g) (báo cáo thử nghiệm) xem vật liệu được thử ở trạng thái khô hay lỏng.

### **7.9 Vật liệu kim loại được phủ một phần hoặc không được phủ**

Khi có thể, lấy mẫu thử từ phần không được phủ của vật liệu kim loại. Nếu phần kim loại được phủ một phần, loại bỏ lớp phủ bất kỳ mà có thể cạo ra được (bao gồm các lớp phủ mạ điện). Phần mạ điện không thể loại bỏ được bằng cách cạo phải được thử cùng với vật liệu nền bằng kim loại.

**CHÚ THÍCH** Không cần thử các vật liệu kim loại được phủ hoàn toàn đến mức không thể tiếp xúc được theo định nghĩa trong TCVN 6238-1 (ISO 8124-1). Tuy nhiên, điều này khác với yêu cầu của một số khu vực trên thế giới. Ví dụ, luật của Mỹ coi lớp phủ bề mặt này không cản trở việc vật liệu nền không thể tiếp xúc được. Hơn nữa, TCVN 6238-3 (ISO 8124-3) chỉ yêu cầu thử vật liệu kim loại là các chi tiết nhỏ, nghĩa là lọt hoàn toàn qua ống trụ thử nêu trong TCVN 6238-1 (ISO 8124-1), Hình 17.

Sử dụng các dụng cụ cắt và nghiền phù hợp, lấy một lượng mẫu thử nằm trong khoảng từ 10 mg đến 100 mg. Trong trường hợp lấy được ít hơn 10 mg vật liệu (xem 6.1 lựa chọn mẫu thử) thì không phải thử và báo cáo theo Điều 11 c) (báo cáo thử nghiệm).

## **8 Vô cơ hóa mẫu thử và phân tích bằng thiết bị**

**CẢNH BÁO** – Hydro peoxit có thể được sử dụng trong vô cơ hóa mẫu bằng bếp điện và khối nóng; nhưng nếu được sử dụng trong vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng thì phải cẩn thận để tránh tạo thành áp suất trong quá trình gia nhiệt mà có thể gây ra tai nạn và làm mất mát mẫu.

Các bước trong 8.1 (vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng) và 8.2 (vô cơ hóa mẫu bằng bếp điện và khối nóng) được tiến hành trong tủ hút hoặc trong hệ thống vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng (5.2.1).

Điều 8.1 (vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng) hoặc 8.2 (vô cơ hóa mẫu bằng bếp điện và khối nóng) mô tả cách vô cơ hóa mẫu sử dụng nước cường toan [gồm 3 phần axit clohydric (5.1.3) với 1 phần axit nitric (5.1.1) hoặc nước cường toan đảo [1 phần axit clohydric (5.1.3) với 3 phần axit nitric (5.1.1)] sau đó pha loãng và định lượng bằng phương pháp phân tích quang phổ khối lượng sử dụng nguồn plasma cảm ứng cao tần (ICP-MS) hoặc phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng cao tần (ICP-AES). Phương pháp phân tích khác cũng có thể được sử dụng miễn sao chúng đáp ứng đầy đủ các tiêu chí về giới hạn phát hiện nêu trong Bảng 1.

Nước cường toan và nước cường toan đảo được pha chế tốt nhất tại chỗ khi có mặt mẫu thử. Thứ tự trộn axit clohydric với axit nitric không bắt buộc nhưng không được thay đổi.

Mẫu trắng phải được tiến hành với từng lô mẫu thử được vô cơ hóa theo 8.1 (vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng) hoặc 8.2 (vô cơ hóa mẫu bằng bếp điện hoặc khối nóng).

### 8.1 Vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng

Hệ thống vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng (5.2.1) cũng như các điều kiện sử dụng không được quy định trong tiêu chuẩn này. Điều này cho phép phòng thử nghiệm có thể sử dụng điều kiện và hệ thống vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng bất kỳ thích hợp. Tuy nhiên, phòng thử nghiệm phải xác định điều kiện vô cơ hóa mẫu tối ưu dựa theo khuyến cáo của nhà sản xuất và kinh nghiệm của phòng thử nghiệm đối với việc vô cơ hóa mẫu các loại vật liệu khác nhau. Quan trọng phải đạt được quá trình vô cơ hóa mẫu hoàn toàn. Trong trường hợp van hoặc hệ thống ngắt an toàn hoạt động trong quá trình vô cơ hóa mẫu, việc phân tích phải được lập lại với mẫu thử mới và một bình áp suất phù hợp.

#### 8.1.1 Đối với kỹ thuật phân tích ICP-MS

Cân chính xác (đến 0,1 mg) lượng mẫu thử nằm trong khoảng từ 10 mg đến 100 mg được chuẩn bị theo Điều 7 (chuẩn bị mẫu thử) vào trong bình vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng (5.2.2), bổ sung cẩn thận 1,5 ml axit clohydric đặc (5.1.3) sau đó cho thêm 4,5 ml axit nitric đặc (5.1.1).

Để tránh nguy cơ nhiều nền, cần sử dụng thuốc thử có cấp tinh khiết tương đương cấp của thuốc thử sử dụng để xây dựng đường chuẩn.

Đợi cho đến khi phản ứng đầu tiên giảm xuống trước khi đậy kín bình theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

#### 8.1.2 Đối với kỹ thuật phân tích ICP-AES

Thay các axit trong 8.1.1 (nếu kỹ thuật phân tích là ICP-MS) bằng hỗn hợp sau: 4,5 ml axit clohydric đặc (5.1.3) và 1,5 ml axit nitric đặc (5.1.1) và tiếp tục thực hiện theo mô tả trong 8.1.1.

#### 8.1.3 Điều kiện vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng

Hệ thống vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng (5.2.1) phải có bình vô cơ hóa mẫu được đậy kín và được xử lý theo các điều kiện và nhiệt độ được khuyến nghị bởi nhà sản xuất thiết bị, đã được tối ưu bởi phòng thử nghiệm.

#### 8.1.4 Làm mát và pha loãng

Sau khi hoàn thành quá trình vô cơ hóa mẫu, để bình nguội trong ít nhất 5 min trước khi chuyển vào tủ hút để làm mát đến khi nhiệt độ mẫu thấp hơn 40 °C (thường trong ít nhất 1 h). Cẩn thận mở bình và kiểm tra xem mẫu thử đã được vô cơ hóa hoàn toàn chưa.

**CHÚ THÍCH** Nếu việc vô cơ hóa mẫu không xảy ra hoàn toàn (ví dụ vẫn còn mẫu ban đầu, mảnh vụn của mẫu thử bị than hóa), phép thử phải được lập lại với mẫu thử mới và điều kiện vô cơ hóa mẫu thay thế cho đến khi vô cơ hóa mẫu được hoàn toàn. Trong trường hợp không vô cơ hóa mẫu được hoàn toàn, phải sử dụng phương pháp thay thế (xem A.4.1, vô cơ hóa mẫu không hoàn toàn). Các phương pháp như vậy nằm ngoài phạm vi của tiêu chuẩn này và việc sử dụng các phương pháp đó phải được nêu trong báo cáo thử nghiệm [xem Điều 11 d), Báo cáo thử nghiệm].

Khi việc vô cơ hóa mẫu đã hoàn thành, chuyển toàn bộ chất đã được vô cơ hóa cùng với nước rửa vào cốc và cô đặc bằng bếp điện đến còn khoảng 1 ml. Để nguội và cho thêm khoảng 4 ml đến 5 ml nước sau đó là 3 đến 4 giọt axit clohydric (5.1.3). Lọc (5.2.8 hoặc 5.2.13) dung dịch vô cơ hóa mẫu vào trong một bình định mức 25 ml (5.2.9) hoặc vào bình định mức 10 ml khi chỉ thu được lượng mẫu giới hạn. Pha loãng bằng nước đến vạch mức (5.1.4), đậy kín bình bằng nút và trộn đều. Chất vô cơ hóa mẫu pha loãng này phải được định lượng càng sớm càng tốt.

## 8.2 Vô cơ hóa mẫu bằng bếp điện và bằng khối nóng

**Cảnh báo – Hơi axit clohydric và axit nitric độc; thực hiện các quy trình sau trong tủ hút.**

Nếu định lượng asen hoặc thủy ngân, kỹ thuật vô cơ hóa mẫu phải sử dụng một bình được đậy kín trên thiết bị vô cơ hóa mẫu bằng khối nóng (5.2.14) hoặc trong hệ thống vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng (5.2.1).

**CHÚ THÍCH 1** Một số nguyên tố dễ bay hơi như asen và thủy ngân có xu hướng bị mất mát trong quá trình vô cơ hóa mẫu bằng bếp điện và bằng khối nóng nhưng thử nghiệm trong phòng thử nghiệm đã chỉ ra rằng thủy ngân không bị mất khi sử dụng hỗn hợp axit nước cường toan.

**CHÚ THÍCH 2** Nước cường toan [ba phần axit clohydric (5.1.3) với một phần axit nitric (5.1.1)] hoặc nước cường toan đảo [một phần axit clohydric (5.1.3) với ba phần axit nitric (5.1.1)] được pha chế tốt nhất tại chỗ khi có mặt mẫu thử. Thử tự trộn axit clohydric với axit nitric không bắt buộc nhưng không được thay đổi.

### 8.2.1 Đối với kỹ thuật phân tích ICP-AES

Cân chính xác (đến 0,1 mg) lượng mẫu thử nằm trong khoảng từ 10 mg đến 100 mg được chuẩn bị theo Điều 7 (chuẩn bị mẫu thử) vào trong một cốc sạch, dung tích 25 ml (5.2.11) hoặc bình vô cơ hóa mẫu bằng khối nóng, bổ sung cẩn thận 4,5 ml axit clohydric đặc (5.1.3), sau đó cho thêm 1,5 ml axit nitric đặc (5.1.1). Để cho phản ứng bất kỳ có thể xảy ra giảm xuống, thêm nhỏ giọt 1 ml hydro peoxit (5.1.5) (tùy chọn) và đặt tấm kính đồng hồ lên trên nếu sử dụng cốc là bình phản ứng. Gia nhiệt trên khối nóng (5.2.14) hoặc trên bếp điện (5.2.12) (nhiệt độ bề mặt khoảng 140 °C) cho đến khi phần lớn axit bay hơi hết.

**CHÚ THÍCH** Trong trường hợp vô cơ hóa mẫu bằng bếp điện, cho bay hơi đến thể tích cuối còn khoảng 1 ml. Thành phần của 1 ml chất này chủ yếu là axit nitric đặc cùng với sản phẩm phản ứng từ mẫu. Để hạn chế sự nhiễm chéo hoặc mất mát mẫu, tránh đun sôi hoặc cho bay hơi đến khô hoàn toàn.

Nếu sau 1 h vẫn còn quan sát được khói nâu hoặc trong dung dịch vẫn còn các hạt thì tiếp tục gia nhiệt. Khi cần thiết, thêm vài mililit axit clohydric đặc (5.1.3) và axit nitric đặc (5.1.1) với cùng tỉ lệ (3:1) như trong 8.2.1 để ngăn mẫu không bị khô. Khi mẫu giảm hiện tượng bốc khói màu nâu, việc vô cơ hóa mẫu đã hoàn thành. Lấy bình phản ứng ra khỏi bếp điện hoặc khối nóng và để nguội đến nhiệt độ phòng.

**CHÚ THÍCH** Trong trường hợp không thể vô cơ hóa mẫu được hoàn toàn, có thể sử dụng phương pháp thay thế (xem A.4.1, vô cơ hóa mẫu không hoàn toàn).

Tráng cốc và đáy kính đồng hồ với khoảng 4 ml đến 5 ml nước (5.1.4) và sau đó cho thêm 3 đến 4 giọt axit clohydric đặc. Lọc (5.2.8 hoặc 5.2.13) nếu cần và sau đó chuyển hỗn hợp phản ứng cùng với nước rửa (tráng) vào bình định mức 25 ml hoặc cho vào bình định mức 10ml khi chỉ thu được lượng mẫu giới hạn, làm đầy đến vạch mức, đậy bình bằng nút và trộn đều. Sản phẩm vô cơ hóa mẫu pha loãng này phải được định lượng càng sớm càng tốt.

Khi sản phẩm vô cơ hóa mẫu này được pha đến thể tích 25 ml, dung dịch pha loãng đạt được khoảng 4 % (v/v) axit nitric (1 ml) và rất ít axit clohydric (< 0,5 %). Chuẩn xây dựng đường chuẩn được sử dụng cho phân tích bằng thiết bị phải được pha chế ở cùng giá trị này. Mức axit phù hợp tương tự nên được thực hiện nếu sản phẩm vô cơ hóa mẫu được pha đến 10 ml.

Trước khi định lượng bằng thiết bị, loại bỏ các hạt bất kỳ của dung dịch bằng cách lọc (5.2.8 hoặc 5.2.13), ly tâm (5.2.6) hoặc để lắng dung dịch.

Sản phẩm vô cơ hóa mẫu pha loãng này phải được định lượng bằng thiết bị càng sớm càng tốt.

### 8.2.2 Đối với kỹ thuật phân tích ICP-MS

Thay các axit trong 8.2.1 bằng hỗn hợp sau: 1,5 ml axit clohydric đặc (5.1.3) và 4,5 ml axit nitric đặc (5.1.1) và thực hiện theo mô tả trong 8.2.1.

**CHÚ THÍCH** Để tránh nguy cơ nhiễu nền, cần sử dụng hóa chất có cấp tinh khiết giống như hóa chất dùng để xây dựng đường chuẩn.

## 9 Giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích bằng thiết bị

Để định lượng sản phẩm vô cơ hóa mẫu pha loãng, việc lựa chọn kỹ thuật phân tích nên để phòng thử nghiệm quyết định nếu các giới hạn phân tích không lớn hơn giá trị nêu trong Bảng 1. Các giá trị này bằng 1/10 của giá trị thời nhiễm tối đa có thể chấp nhận được từ vật liệu đồ chơi theo TCVN 6238-3 (ISO 8124-3).

**Bảng 1 – Giới hạn phát hiện chấp nhận được tối đa của phương pháp phân tích bằng thiết bị**

Các giá trị tính bằng miligam trên kilôgam vật liệu đồ chơi

Vật liệu đồ chơi	Nguyên tố (mg/kg)							
	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
Vật liệu đồ chơi bất kỳ quy định trong 1.2 loại trừ đất sét nặn và sơn dùng bằng tay	6	2	100	7	6	9	6	50
Đất sét nặn và sơn dùng bằng tay	6	2	25	5	2	9	2	50

## 10 Biểu thị kết quả

Tính nồng độ nguyên tố quan tâm (mg/kg) theo khối lượng vật liệu trong mẫu thử theo công thức sau:

$$C_T = \frac{C_E \times V_f \times D_f}{M}$$

trong đó

$C_T$  là nồng độ của nguyên tố quan tâm trong vật liệu đồ chơi được thử (mg/kg);

$C_E$  là nồng độ nguyên tố xác định được bằng thiết bị (mg/L);

$V_f$  là thể tích của bình định mức (ml);

$D_f$  là hệ số pha loãng;

$M$  là khối lượng của mẫu thử hoặc mẫu thử hỗn hợp (g).

Khi một mẫu hỗn hợp được sử dụng, kết quả phải được tính toán như mô tả trong A.1.2 (xem A.1.2, xem xét thực tế để quyết định có hỗn hợp mẫu thử hay không).

## 11 Báo cáo thử nghiệm

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

- Loại và nhận biết sản phẩm và/hoặc vật liệu được thử;
- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Nhận biết về vật liệu không được thử do không có đủ khối lượng (xem 6.1, lựa chọn mẫu thử và Điều 7, chuẩn bị mẫu thử);
- Phương pháp vô cơ hóa mẫu được sử dụng (trong trường hợp không vô cơ hóa mẫu được hoàn toàn khi sử dụng phương pháp mô tả trong tiêu chuẩn này, có thể sử dụng phương pháp thay thế nhưng việc sử dụng phải được nêu trong báo cáo thử nghiệm cùng với thông báo rằng chúng nằm ngoài phạm vi của tiêu chuẩn này);
- Kết quả thử được tính toán theo Điều 10 (biểu thị kết quả);
- Báo cáo độ không đảm bảo đo ước lượng của phép đo khi độ không đảm bảo đo ảnh hưởng đến giới hạn của yêu cầu kỹ thuật hoặc hướng dẫn của khách hàng được yêu cầu;

**CHÚ THÍCH** Áp dụng TCVN 9595-3 (ISO/IEC Guide 98-3) hoặc tiêu chuẩn tương đương để xác định độ không đảm bảo đo.

- Chi tiết về việc lựa chọn và hỗn hợp mẫu thử gồm việc có hỗn hợp mẫu hay không và trong trường hợp vật liệu lỏng, nó được thử ở trạng thái lỏng hay trạng thái khô;
- Thay đổi bất kỳ so với quá trình chuẩn bị và vô cơ hóa mẫu đã quy định, theo thỏa thuận hoặc vì lý do khác;
- Chữ ký của người có trách nhiệm hoặc lãnh đạo;
- Ngày thử nghiệm.

## Phụ lục A

(tham khảo)

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

#### A.1 Sử dụng và áp dụng

##### A.1.1 Quy định chung

Tiêu chuẩn này đưa ra phương thức xác định xem một nguyên tố có bị hạn chế có mặt trong vật liệu đồ chơi hay không và có tổng hàm lượng bằng bao nhiêu. Dữ liệu này có thể được sử dụng để quyết định xem có thử tiếp theo TCVN 6238-3 (ISO 8124-3) hay không. Ví dụ trong trường hợp tất cả các nguyên tố quan tâm có tổng hàm lượng bằng hoặc thấp hơn mức quy định trong Bảng 1 của TCVN 6238-3 (ISO 8124-3) thì vật liệu đó không thể có mức phơi nhiễm vượt quá các giới hạn trong Bảng 1 của TCVN 6238-3 (ISO 8124-3).

**CHÚ THÍCH** Tiêu chuẩn này được xây dựng cho tám nguyên tố nêu trong Bảng 1. Các phòng thử nghiệm cần tiến hành đánh giá nội bộ giá trị của các phương pháp mô tả trong tiêu chuẩn này.

Dữ liệu tổng hàm lượng này cũng có thể được sử dụng để xác định xem liệu các mức quy định giữa các quốc gia có mâu thuẫn với nhau không. Ví dụ, một số nước quy định giới hạn tổng hàm lượng chì có trong vật liệu đồ chơi. Cần thận để đảm bảo rằng các vật liệu được xem xét và giới hạn về cỡ mẫu không dẫn đến kết quả sai lệch.

Như báo cáo trong 1.2 (phạm vi áp dụng), tiêu chuẩn này không áp dụng cho thủy tinh, gốm và vật liệu silicat. Các phương pháp để xác định giới hạn tổng hàm lượng của một số nguyên tố trong các vật liệu này có thể được xem xét trong tiêu chuẩn khác như CPSC-CH-E1002-08.1

##### A.1.2 Xem xét thực tế về quyết định có hỗn hợp mẫu hay không

Thử nghiệm hỗn hợp mẫu thử là quá trình có giá trị phân tích nhưng cần cẩn thận để tránh giải thích sai kết quả phân tích. Nếu sử dụng khối lượng mẫu quá nhỏ trong phép thử hỗn hợp, lỗi về khối lượng có thể rất lớn. Bởi vậy, khi có thể, nên có khối lượng mẫu hỗn hợp trong khoảng 100 mg. Trong trường hợp không thể, khối lượng của mỗi mẫu thử riêng không được phép ít hơn 10 mg.

Một lượng mẫu vừa đủ cần được sử dụng cho mỗi vật liệu trong mẫu hỗn hợp, với điều kiện hợp lý của cân chính xác, của giới hạn phát hiện sau khi pha loãng mẫu đã vô cơ hóa (xem Bảng 1) và của việc phân tích bằng thiết bị sau đó.

Không được phép hỗn hợp các vật liệu khác nhau, ví dụ hỗn hợp vật liệu dệt và lớp phủ sơn. Chỉ vật liệu giống nhau mới có thể được hỗn hợp thành một mẫu.

Khi tính toán hàm lượng của một nguyên tố quan tâm trong một vật liệu, coi như tất cả nguyên tố này tồn tại trong mẫu thử được tạo thành từ chỉ một trong các vật liệu hỗn hợp. Sử dụng giả thiết này và khối lượng của từng vật liệu riêng lẻ trong mẫu thử hỗn hợp, có thể dùng để tính toán tổng hàm lượng nguyên tố quan tâm trong một vật liệu riêng.



Khi xem xét các kết quả từ một mẫu hỗn hợp như vậy, cần áp dụng "hệ số an toàn" phù hợp để tính đối với sai số của việc cân và sự phát sinh các sai lỗi của từng bước trong quy trình phân tích để đảm bảo nhận biết được chính xác vật liệu không phù hợp. Nếu mẫu thử hỗn hợp có đến ba thành phần mẫu riêng biệt, thành phần bất kỳ chiếm tỷ lệ lớn hơn 80 % giới hạn quy định cần được thử lại như một mẫu riêng biệt.

Dưới đây là ví dụ đã được thực hiện:

VÍ DỤ Cadimi trong vật liệu polyme

Chỉ thị của Ủy ban Châu Âu 2011/65/EU về việc cấm sử dụng một số chất có hại trong thiết bị điện và điện tử (RoHS) quy định giới hạn tối đa là 100 mg/kg và 80 % giá trị đó bằng 80 mg/kg.

80 mg/kg có thể được coi là giới hạn hoạt động, nghĩa là phần mẫu thử trong mẫu hỗn hợp có nồng độ lớn hơn giá trị này phải được thử riêng biệt.

Coi như dữ liệu sau thu được từ thử nghiệm hàm lượng cadimi của hỗn hợp nhựa màu vàng, đỏ và xanh:

**Bảng A.1 – Kết quả thử cadimi của mẫu hỗn hợp**

	Khối lượng mẫu thử (mg)	Giới hạn hoạt động (mg/kg)	Kết quả phân tích mẫu hỗn hợp (mg/kg)	Hàm lượng cadimi tính toán (mg/kg)	Hàm lượng cadimi giả định phân bố từ một mẫu thử (mg/kg)
Mẫu thử hỗn hợp	100	80	0,11	27,5	82,5
Chất dẻo màu vàng	31	80	–	–	88,7 <sup>a</sup>
Chất dẻo màu đỏ	34	80	–	–	80,9 <sup>a</sup>
Chất dẻo màu xanh	35	80	–	–	78,6 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Khối lượng của từng mẫu thử riêng có thể được sử dụng trong công thức đã cho trong Điều 10 bằng cách chia khối lượng của mẫu hỗn hợp (M) với khối lượng của từng mẫu riêng (M<sub>1</sub>) như cho trong công thức (A.2).

Công thức A.2:

$$C_T = \frac{C_E \times V_f}{M_1} \quad (A.2)$$

trong đó

$C_T$  là nồng độ nguyên tố quan tâm trong vật liệu đồ chơi được thử (mg/kg);

$C_E$  là nồng độ nguyên tố xác định được bằng thiết bị (mg/L);

$V_f$  là thể tích của bình định mức (ml) (trong ví dụ này  $V_f$  là 25 ml);

$M_1$  là khối lượng của mẫu thử riêng biệt (g).

Trong ví dụ trên, có thể thấy rằng mẫu thử hỗn hợp có kết quả 82,5 mg/kg, vượt quá giới hạn hoạt động; nhưng bằng cách sử dụng khối lượng chính xác của từng mẫu thử riêng, có thể đưa ra quyết định chính xác hơn là thử lại trên một vật liệu theo cơ sở vật liệu. Trong ví dụ này, kết quả của chất

đeo màu vàng và màu đỏ đều vượt quá giá trị giới hạn hoạt động bằng 80 mg/kg và phải thử lại như một mẫu vật liệu riêng. Chất dẻo màu xanh thấp hơn giá trị giới hạn hoạt động và không cần phải thử lại.

Quyết định có thử thời nhiễm của vật liệu đồ chơi theo TCVN 6238-3 (ISO 8124-3) hay không có thể tiến hành theo cách tương tự như giới hạn quy định và quy trình được nêu ở trên. Việc áp dụng hệ số an toàn không cần thiết trong trường hợp này vì sự thời nhiễm của các nguyên tố không vượt quá 100 % tổng hàm lượng và thường nhỏ hơn nhiều.

## A.2 Phạm vi áp dụng

### A.2.1 Bao gói

Xem 1.2 (phạm vi áp dụng).

Từ "tạo thành một phần của đồ chơi" trong 1.2 có nghĩa là, ví dụ như các hộp chứa bộ xếp hình hoặc bao bì trên đó có hướng dẫn trong trường hợp các trò chơi v.v... Phần này không đề cập đến các loại bao gói phồng (blister pack) có chứa các hướng dẫn đơn giản.

### A.2.2 Giấy, giấy các tông và các tông

Xem 7.3 (giấy, giấy các tông và các tông).

Giấy, giấy các tông và các tông được in, trong đó mực in có thể trở thành một phần của vật liệu nền, được chuẩn bị giống như nó là vật liệu không được in theo 7.3. Ví dụ, giấy có thể được in với mực và phủ một lớp vec ni dày. Lớp vec ni có thể được cạo ra và được coi là lớp phủ nhưng phần giấy in còn lại được coi là giấy.

## A.3 Cảnh báo liên quan đến việc sử dụng phương pháp vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng

Tiêu chuẩn này không quy định hệ thống vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng cũng như điều kiện sử dụng. Điều này cho phép phòng thử nghiệm sử dụng hệ thống phù hợp và điều kiện thử phù hợp. Tuy nhiên, phòng thử nghiệm cần xác định điều kiện vô cơ hóa mẫu tối ưu dựa trên khuyến nghị của nhà sản xuất thiết bị và kinh nghiệm của phòng thử nghiệm về việc vô cơ hóa mẫu các loại vật liệu khác nhau. Một số cảnh báo thường gặp như sau:

- kiểm tra lớp lót của bình vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng thường xuyên để kiểm tra hiện tượng phân hủy hóa học hoặc vật lý và thay phần bị hỏng.
- phương pháp vô cơ hóa mẫu bao gồm việc sử dụng axit mạnh có tính ăn mòn và gây bỏng. Phải mặc áo khoác trong phòng thử nghiệm, đi găng tay và đeo kính an toàn khi làm việc với axit.
- hơi độc và hơi gây kích ứng, dị ứng được giải phóng từ axit nitric và axit clohydric. Luôn thực hiện vô cơ hóa mẫu bên trong tủ hút và khi thêm axit vào mẫu.

Không dùng lò vi sóng gia đình vì có nhiều nguy cơ rất nghiêm trọng liên quan đến việc sử dụng theo quy trình mô tả trong tiêu chuẩn này. Ví dụ, hơi axit giải phóng vào trong khe có thể ăn mòn thiết bị an toàn làm cho manhetron không ngắt khi mở cửa lò, dẫn đến nguy cơ người thực hiện bị phơi nhiễm với năng lượng vi sóng. Hơn nữa, hơi tạo thành cũng rất nguy hiểm.

#### A.4 Lựa chọn hỗn hợp axit để vô cơ hóa mẫu

Xem 8.1 (vô cơ hóa mẫu bằng lò vi sóng) và 8.2 (vô cơ hóa mẫu bằng bếp điện và bằng khối nóng).

Tiêu chuẩn này quy định việc sử dụng cả nước cường toan và nước cường toan đảo tùy thuộc vào việc chọn thiết bị định lượng. Việc sử dụng nước cường toan được ưu tiên vì hàm lượng cao của clo cho phép hình thành phức clo bền đối với các nguyên tố như thủy ngân, mà nếu không sẽ oxy hóa và tách ra khỏi dung dịch. Tuy nhiên, sẽ không thuận lợi đối với hàm lượng clo cao nếu kỹ thuật phân tích cuối cùng là ICP-MS; các ion đa nguyên tử (ví dụ argon clorua  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ) tạo thành trong plasma có thể gây nhiễu vì trùng lặp với các nguyên tố quan tâm. Kiểu nhiễu này có thể không ảnh hưởng đến phép đo bằng kỹ thuật ICP-AES vì kỹ thuật này phụ thuộc vào việc cường độ phát xạ hơn là tín hiệu nhận được từ các ion đồng vị. Do vậy, việc sử dụng nước cường toan được quy định đối với kỹ thuật ICP-AES và nước cường toan đảo được yêu cầu khi sử dụng kỹ thuật ICP-MS. Việc sử dụng cell phản ứng trong kỹ thuật ICP-MS được biết là giảm đáng kể ảnh hưởng của nhiễu đa nguyên tử.

##### A.4.1 Vô cơ hóa mẫu không hoàn toàn

Một số loại vật liệu polyme có thể không vô cơ hóa được hoàn toàn bằng kỹ thuật quy định. Trong trường hợp đó, phương pháp thay thế có thể cần phải áp dụng để định lượng được các nguyên tố đã cho. Các lựa chọn có thể là:

- a) tạo tro nhiệt độ thấp bằng phương pháp dùng lò muffle. Thủy ngân không phù hợp với phương pháp xác định này vì khả năng bay hơi của thủy ngân và muối của nó.
- b) hỗn hợp nung chảy như phương pháp Eschka có thể thực hiện thành công với việc xác định một số nguyên tố.

Trong phạm vi tiêu chuẩn này không đưa ra quy trình chi tiết của kỹ thuật thay thế và việc sử dụng chúng phải được nêu theo Điều 11 d) (báo cáo thử nghiệm).

Nếu mục đích ban đầu của việc xác định tổng nguyên tố để quyết định có cần thử thôi nhiễm theo TCVN 6238-3 (ISO 8124-3) hay không, thì việc vô cơ hóa không hoàn toàn dẫn đến việc cần thiết phải tiến hành thử thôi nhiễm.

##### A.4.2 Mẫu trắng

Để thực hành phòng thí nghiệm được tốt, mẫu trắng và dung môi phải được tiến hành với từng lô mẫu thử cần phải phân tích.

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] EN 71-3:1994 <sup>2)</sup>, *Safety of toys – Migration of certain elements* (and EN 71-3:1994/AC:2002, EN 71-3:1994/A1:2000, EN 71-3:1994/A1:2000/AC:2000).
- [2] ASTM F963-11, *Standard consumer safety specification for toy safety*.
- [3] CPSC-CH-E1002-08.1, *Standard operating procedure for determining total lead (Pb) in non-metal children's products*, Revised June 21, 2010.
- [4] TCVN 9595-3 (ISO/IEC Guide 98-3), *Độ không đảm bảo đo – Phần 3: Hướng dẫn trình bày độ không đảm bảo đo* (GUM:1995).
- [5] Directive 2011/65/EU of the european parliament and of the council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.

---

<sup>2)</sup> Đã hủy