

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN-12339:2018

ISO 20536:2017

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

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

Lời nói đầu

TCVN 12339:2018 hoàn toàn tương đương với ISO 20536:2017.

TCVN 12339:2018 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 216 *Giày dép* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, 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 - XÁC ĐỊNH PHENOL CÓ TRONG VẬT LIỆU LÀM GIÀY DÉP

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

CẢNH BÁO Người sử dụng tiêu chuẩn này phải có kinh nghiệm làm việc trong phòng thử nghiệm. Tiêu chuẩn này không nêu ra tất cả các vấn đề có thể có về an toàn. Người sử dụng có trách nhiệm thực hành các biện pháp an toàn và vệ sinh.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định lượng phenol có trong giày dép và các chi tiết của giày dép. Tiêu chuẩn này áp dụng cho tất cả các phần của giày dép, loại trừ các phần bằng kim loại.

CHÚ THÍCH TCVN 12337:2018 (ISO/TR 16178:2012), Bảng 1 qui định rõ các vật liệu áp dụng phương pháp xác định của tiêu chuẩn này.

2 Tài liệu viện dẫn

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

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

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Không có thuật ngữ, định nghĩa trong tiêu chuẩn này.

4 Nguyên tắc

Cắt mẫu thử thành các miếng nhỏ và chiết bằng hỗn hợp toluen/axeton (80/20) tính theo phần trăm thể tích, trong một lọ nhỏ đậy kín ở 60 °C, đặt trong bể siêu âm trong 1 h.

Dịch chiết được phân tích bằng sắc ký khí/khối phổ (GC-MS).

Phương pháp này sử dụng chất chiết thay thế (phenol-D6), thêm vào ngay trước khi chiết và định lượng tương tự như hợp chất đích, cần kiểm tra hiệu suất chiết và tính tỷ lệ thu hồi.

Sử dụng antraxen-D10 làm chất chuẩn nội và thêm vào lọ nhỏ (mẫu và dung dịch chuẩn) chỉ trước khi phân tích sắc ký. Antraxen-D10 cũng được sử dụng để xây dựng đường cong hiệu chuẩn.

5 Thuốc thử và vật liệu

5.1 Hóa chất

Phải sử dụng các chất được đề cập trong tiêu chuẩn này có độ tinh khiết xác định:

- trên 95 % đối với sản phẩm tinh khiết được sử dụng làm chất chuẩn;
- cấp phân tích đối với các dung môi.

5.1.1 Phenol CAS: 108-95-2 (hợp chất đích).

5.1.2 Phenol-D6 CAS: 13127-88-3 (chất chiết thay thế).

5.1.3 Antraxen-D10 CAS: 1719-06-8 (chất chuẩn nội).

5.1.4 Toluene CAS: 108-88-3 (dung môi).

5.1.5 Axeton CAS: 67-64-1 (dung môi).

5.1.6 Hỗn hợp toluen/axeton (80/20) phần trăm theo thể tích (hỗn hợp chiết).

Thành phần của hỗn hợp xác định theo thể tích. Ví dụ: để tạo ra, 100 ml hỗn hợp, trộn 80 ml toluen với 20 ml axeton.

5.1.7 Metanol CAS: 67-56-1 (dung môi).

5.2 Dung dịch gốc

5.2.1 Chất chuẩn nội - Antraxen-D10 - dung dịch gốc (1 000 mg/l).

Cân 10 mg Antraxen-D10 trong một bình định mức 10 ml và thêm axeton đến vạch mức. Chuyển lượng này vào một lọ màu hổ phách 10 ml có nắp polytetrafluoroetylen (PTFE) và lưu giữ ở 4 °C.

5.2.2 Chất chuẩn nội - Antraxen-D10 - dung dịch làm việc (10 mg/l).

Pha loãng dung dịch gốc (5.2.1) với tỷ lệ 1:100. Ví dụ: lấy 100 µl dung dịch gốc cho vào bình định mức 10 ml và thêm axeton đến vạch mức.

5.2.3 Chất chiết thay thế - Phenol-D6 - dung dịch gốc (1 000 mg/l).

Cân 10 mg Phenol-D6 trong một bình định mức 10 ml và thêm axeton đến vạch mức. Chuyển lượng này vào một lọ màu hổ phách 10 ml có nắp PTFE và lưu giữ ở 4 °C.

5.2.4 Chất chiết thay thế - Phenol-D6 - dung dịch làm việc (10 mg/l).

Pha loãng dung dịch gốc (5.2.3) với tỷ lệ 1:100. Ví dụ: lấy 100 µl dung dịch gốc cho vào một bình định mức 10 ml và thêm axeton đến vạch mức.

5.2.5 Hợp chất đích - phenol - dung dịch gốc (1 000 mg/l).

Cân 10 mg phenol trong một bình định mức 10 ml và thêm axeton đến vạch mức. Chuyển lượng này vào một lọ màu hổ phách 10 ml có nắp PTFE và lưu giữ ở 4 °C.

5.2.6 Phenol + Phenol-D6 - dung dịch chuẩn trung gian (10 mg/l).

Lấy một lượng 100 µl dung dịch gốc của chất chiết thay thế (5.2.3) và hợp chất đích (5.2.5) cho vào trong một bình định mức 10 ml và đổ hỗn hợp toluen/axeton (80/20) đến vạch mức.

5.2.7 Phenol + Phenol-D6 - dung dịch chuẩn làm việc (1 mg/l).

Lấy một lượng 1 000 µl dung dịch chuẩn trung gian (5.2.6) cho vào trong một bình định mức 10 ml và đổ hỗn hợp toluen/axeton (80/20) đến vạch mức.

6 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị phòng thử nghiệm thông thường và các thiết bị, dụng cụ dưới đây. Sử dụng dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh theo TCVN 1044 (ISO 4787).

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

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

6.3 Bể siêu âm, có nhiệt độ điều chỉnh được.

6.4 Thiết bị lọc màng-PTFE, chiều rộng lỗ 0,45 µm.

6.5 Các lọ mẫu 2 ml, nắp PTFE.

6.6 Các lọ mẫu 20 ml, nắp PTFE.

6.7 Sắc ký khí có detector chọn lọc khối lượng (MSD). Có thể sử dụng các kỹ thuật sắc ký khác miễn là chúng được xác nhận giá trị sử dụng để phân tích.

7 Lấy mẫu

Đối với giấy dép, phải thử mũ, tổ hợp lót mũ và lót mặt.

Mẫu thử chỉ gồm một vật liệu (da, vật liệu dệt hoặc polyme). Các mẫu vật liệu dệt, da và polyme đồng nhất được cắt thành những miếng có chiều dài cạnh lên đến 5 mm.

Không nghiền mẫu thử vì điều đó có thể làm thất thoát phenol dễ bay hơi.

8 Phương pháp thử

8.1 Chiết

Cân 1 g mẫu thử trong lọ thủy tinh 20 ml (6.6). Sau đó thêm 9,8 ml hỗn hợp chiết (5.1.6) và 200 µl dung dịch làm việc chất chiết thay thế (5.2/4).

Quá trình chiết được thực hiện trong bể siêu âm ở $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong vòng $60\text{ min} \pm 2\text{ min}$.

CHÚ THÍCH Axeton là dung môi chiết hiệu quả. Tuy nhiên, độ phân cực cao của axeton (so với hỗn hợp chiết) có thể dẫn đến việc một lượng lớn các hợp chất khác cũng được chiết (ví dụ: thuốc nhuộm hoặc hợp chất phân cực khác như glycol), có thể gây nhiễu cho phép phân tích.

Một số vật liệu polyme có thể bị hòa tan trong hỗn hợp chiết và có thể gây ra vấn đề trong khi định lượng. Trong các trường hợp này, có thể cần kết tủa bằng metanol. Kết tủa dung dịch đạt được bằng cách thêm 20 ml metanol (5.1.7) và để kết tủa lắng xuống trong ít nhất 5 min. Nếu cần thiết, lọc bằng thiết bị lọc màng PTFE 0,45 µm.

8.2 Phân tích

Lấy một phần chiết 1 ml của dịch chiết và thêm 50 µl dung dịch làm việc chuẩn nội (5.2.2).

Phân tích bằng GC-MS (6.7) theo Điều 9.

8.3 Hiệu chuẩn

Vì lý do thực tế, việc hiệu chuẩn dựa vào dung dịch chứa hợp chất đích và chất chiết thay thế.

Trong khoảng tuyến tính, sử dụng tối thiểu năm phép đo ở các nồng độ khác nhau. Việc hiệu chuẩn được thực hiện trực tiếp trong các lọ mẫu 2 ml, xem Bảng 1.

Bảng 1 - Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn	L1	L2	L3	L4	L5
Thể tích dung dịch chuẩn làm việc (µl) (5.2.7)	50	100	250	500	1 000
Thể tích hỗn hợp chiết (µl) (5.1.6)	950	900	750	500	0
Nồng độ phenol và Phenol-D6 (pg/l)	50	100	250	500	1 000
Thể tích dung dịch làm việc chuẩn nội (µl) (5.2.2)	50				
Nồng độ chất chuẩn nội (µg/l)	500				

9 Xác định bằng GC-MS

9.1 Phương pháp đo

Cho phép sử dụng các phương pháp phân tích đã được công nhận khác với phương pháp mô tả trong Phụ lục A, miễn là đạt được độ chụm so sánh được và giới hạn định lượng (9.3.1).

Phải sử dụng các ion được cho trong Bảng 2.

Các ví dụ được cho trong Phụ lục A.

Bảng 2 - Ion kiểm tra

Hợp chất	Ion
Phenol	94
	66
Phenol-D6	99
	71
Antraxen-D10	188

9.2 Định lượng

9.2.1 Đường cong hiệu chuẩn

Thiết lập hàm hồi qui tuyến tính bằng cách sử dụng tỷ lệ (A_e/A_{is}) và (C_e/C_{is}) theo công thức sau:

$$\frac{A_e}{A_{is}} = a \times \left(\frac{C_e}{C_{is}} \right) + b \quad (1)$$

Trong đó

A_e là diện tích đỉnh của phenol dựa trên các ion kiểm tra;

A_{is} là diện tích peak của Antraxen-D10 dựa trên các ion kiểm tra;

C_e là nồng độ của phenol trong dung dịch chuẩn để hiệu chuẩn, tính bằng $\mu\text{g/l}$;

C_{is} là nồng độ của Antraxen-D10 trong dung dịch chuẩn để hiệu chuẩn, tính bằng $\mu\text{g/l}$;

a là độ dốc của hàm tuyến tính;

b là giá trị điểm cắt trục tung của đường cong hiệu chuẩn. Các đơn vị phụ thuộc vào giá trị đánh giá.

Thực hiện cách tính tương tự đối với Phenol-D6.

9.2.2 Tỷ lệ thu hồi

Việc sử dụng chất chiết thay thế cho phép tính hiệu suất chiết theo công thức (2):

$$R(\%) = \frac{C_{tính}}{C_{lý thuyết}} \times 100 \quad (2)$$

trong đó

$C_{tính}$ là nồng độ Phenol-D6 phân tích được trong mẫu sau khi chiết;

$C_{lý thuyết}$ là nồng độ Phenol-D6 được đưa vào ban đầu trước khi chiết (200 μl của dung dịch 10 mg/l thành 10 ml hỗn hợp chiết, trong trường hợp này $C_{lý thuyết}$ là 200 $\mu\text{g/l}$);

Nếu hiệu suất chiết nhỏ hơn 75 % hoặc lớn hơn 125 % thì phải phân tích lại mẫu thử.

9.2.3 Xác định hàm lượng phenol

Hàm lượng phenol được tính theo công thức (3) là phần khối lượng W , tính bằng mg/kg :

$$W = (V/m) \times \frac{(A_{ech} - b)}{a} \times C_{is} \quad (3)$$

trong đó

W là hàm lượng phenol trong mẫu thử, tính bằng mg/kg ;

V là thể tích hỗn hợp chiết được sử dụng để chiết, tính bằng ml (trong hầu hết các trường hợp, giá trị này bằng 10 ml);

m là khối lượng mẫu thử, tính bằng kg ;

A_{ech} là diện tích peak của phenol trong mẫu;

A_{is} là diện tích peak của Antraxen-D10 trong mẫu;

C_{is} là nồng độ của Antraxen-D10 trong mẫu, tính bằng $\mu\text{g/l}$;

a là độ dốc của hàm tuyến tính đã xác định trong (9.2.1);

b là giá trị điểm cắt trục tung của đường cong hiệu chuẩn đã xác định trong (9.2.1).

9.3 Tính năng của phương pháp thử

9.3.1 Giới hạn định lượng của phương pháp GC-MS

Giới hạn định lượng của phương pháp phải là 0,5 mg/kg khi khối lượng mẫu là 1 g và thể tích chiết là 10 ml .

Có thể làm giảm thể tích bằng cách cô đặc dung dịch mẫu. Điều này được thực hiện bằng cách giảm thể tích chiết xuống 1 ml dưới một dòng nitơ nhẹ.

9.3.2 Thử nghiệm liên phòng

Các kết quả của thử nghiệm liên phòng được nêu trong Phụ lục B.

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm 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 về mẫu đã thử;
- d) Các loại vật liệu khác nhau (xem Điều 7) đã được thử;
- e) Điều kiện lưu giữ trước khi thử, nếu có;
- f) Xác định phenol chiết được tính trong 9.2.3;
- g) Các sai lệch so với phương pháp thử được quy định trong tiêu chuẩn này.

Phụ lục A

(tham khảo)

Ví dụ của phương pháp thiết bị

A.1 Yêu cầu chung

Phenol và Phenol-D6 được phân tích bằng sắc ký khí/khối phổ tứ cực đơn/MS sử dụng chế độ SIM/SCAN đồng thời.

A.2 Các điều kiện sắc ký

Cột: DB-5MS (hoặc tương đương-5 %phenyl-95 %dimethylpolysiloxane).

Kích thước: 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m.

Khí mang: Helium có tốc độ tuyến tính 36 cm/s.

Tủ sấy:

50 °C trong 1 min.

245 °C ở 15 °C/min.

300 °C ở 25 °C/min trong 4 min.

Tiêm mẫu: 265 °C ở chế độ xung không chia dòng có thể tích mẫu tiêm 1 μ l.

Áp suất xung: 120 kPa trong 1,5 min.

Dòng tách: 60 ml/min ở 1,5 min.

CHÚ THÍCH Để có được sự phân tách phù hợp giữa toluen và phenol, có thể sử dụng cột khác có nhiều pha phân cực hơn, như DB-35 (35 % phenyl), VF-17 (50 % phenyl) hoặc DB-WAX (100 % polyetyl glycol).

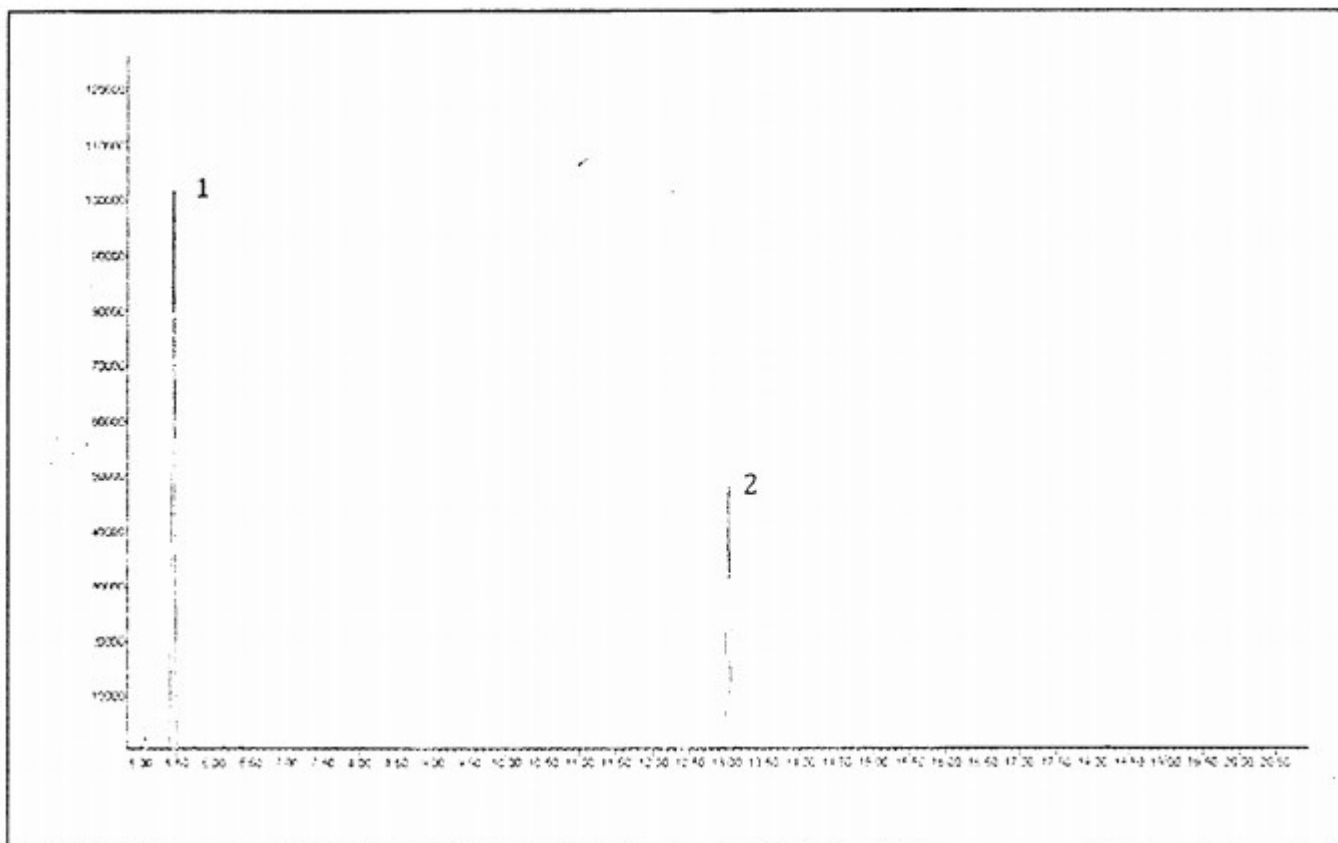
A.3 Điều kiện phát hiện

Đường truyền: 280 °C.

MS tứ cực đơn làm việc ở chế độ SIM/SCAN đồng thời.

Dải SCAN khối lượng từ 50 m/z đến 300 m/z.

Chế độ SIM tập trung vào các ion được cho trong Bảng 2.



CHÚ DẪN

1 phenol và Phenol-D6

2 Antraxen-D10

Hình A.1 - Biểu đồ sắc ký ion tổng (TIC) của mẫu chuẩn ở 500 µg/l

Phụ lục B

(tham khảo)

Kết quả thử nghiệm liên phòng

Các kết quả thu được từ hai thử nghiệm liên phòng riêng biệt được cho trong Bảng 1.

Bảng 1 - Dữ liệu về độ chụm từ các thử nghiệm

Vật liệu	Ngày TNLP	Số lượng phòng thử nghiệm	Giá trị trung bình ^a mg/kg	Độ lệch chuẩn Robust ^a mg/kg	Loại độ không đảm bảo, u(x) ^a mg/kg
Vật liệu dẹt	06/2015	9	13,2	0,7	3,1
Da	03/2016	7	15,3	1,9	0,9
Da	03/2016	7	12,5	1,6	0,8
Vật liệu dẹt tráng phủ	03/2016	9	15,1	4,4	1,8

Thư mục tài liệu tham khảo

[1] TCVN 12337:2018 (ISO/TR 16178:2012), *Giấy dếp - Các chất có hại tiềm ẩn trong giấy dếp và các chi tiết của giấy dếp*

[2] ISO 13528:2015, *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison*¹⁾