
Безопасность игрушек.

Часть 6.

**Определение содержания некоторых
фталатов в игрушках и изделиях для
детей**

Safety of toys —

Part 6: Certain phthalate esters in toys and children's products

ЗАРЕГИСТРИРОВАНО

**Федеральное агентство по
техническому регулированию
и метрологии**

ФГУП “СТАНДАРТИНФОРМ”

Номер регистрации: **2320/ISO**

Дата регистрации: **21.12.2020**





© ISO 2018

ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

Все права сохраняются. Если не указано иное, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия ISO по адресу ниже или членом ISO в стране регистрации пребывания.

ISO copyright office
CP 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Geneva
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
Email: copyright@iso.org
Website: www.iso.org

опубликовано в Швейцарии

Содержание

Страница

Предисловие	iv
Введение	v
1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	1
4 Принцип	3
5 Реактивы	3
6 Аппаратура.....	4
7 Отбор проб для испытания	5
8 Порядок проведения испытаний.....	5
8.1 Взвешивание пробы.....	5
8.2 Экстракция.....	5
8.2.1 Методы экстракции	5
8.2.2 Метод А	5
8.2.3 Метод В	6
8.2.4 Метод С	6
8.3 Раствор пробы для испытания	6
8.3.1 Общие положения.....	6
8.3.2 Количественный анализ посредством градуировки по методу внешнего стандарта (ES).....	6
8.3.3 Количественный анализ посредством градуировки по методу внутреннего стандарта (IS)	7
8.4 Определение	7
8.4.1 Параметры GC-MS.....	7
8.4.2 Идентификация	7
8.4.3 Градуировка	8
9 Расчет.....	9
9.1 Расчет по методу внешнего стандарта (ES)	9
9.2 Расчет по методу внутреннего стандарта (IS)	10
10 Контроль качества.....	10
10.1 Предел количественного определения (LOQ).....	10
10.2 Холостая проба	11
10.3 Извлечение	11
10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики	11
11 Прецизионность	11
12 Протокол испытаний.....	11
Приложение А (нормативное) Эфиры фталевой кислоты	12
Приложение В (информативное) Прецизионность метода.....	13
Приложение С (информативное) Экстрактор Сокслета и жидкостный экстрактор	17
Приложение D (информативное) Комплексное испытание	19
Приложение E (нормативное) Проверка работоспособности ультразвуковой ванны	22
Приложение F (информативное) Пример параметров GC-MS.....	25
Приложение G (информативное) Предпосылки и обоснование.....	29
Библиография.....	32

Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) является всемирной федерацией национальных органов по стандартизации (комитеты-члены ISO). Работа по подготовке международных стандартов обычно ведется через технические комитеты ISO. Каждый комитет-член ISO, проявляющий интерес к тематике, по которой учрежден технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные организации, государственные и негосударственные, имеющие связи с ISO, также принимают участие в работе. ISO тесно сотрудничает с Международной электротехнической комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

Процедуры, используемые для разработки данного документа, и процедуры, предусмотренные для его дальнейшего ведения, описаны в Директивах ISO/IEC Directives, Part 1. В частности, следует отметить различные критерии утверждения, требуемые для различных типов документов ISO. Проект данного документа был разработан в соответствии с редакционными правилами Директив ISO/IEC Directives, Part 2. (см. www.iso.org/directives).

Необходимо обратить внимание на возможность того, что ряд элементов данного документа могут быть предметом патентных прав. Международная организация ISO не должна нести ответственность за идентификацию таких прав, частично или полностью. Сведения о патентных правах, идентифицированных при разработке документа, будут указаны во Введении и/или в перечне полученных ISO объявлениях о патентном праве. (см. www.iso.org/patents).

Любое торговое наименование, использованное в данном документе, является информацией, предоставляемой для удобства пользователей, а не свидетельством в пользу того или иного товара или той или иной компании.

Для пояснения значений конкретных терминов и выражений ISO, относящихся к оценке соответствия, а также информация о соблюдении Международной организацией ISO принципов Всемирной торговой организации (ВТО) по техническим барьерам в торговле (ТБТ), см. следующий унифицированный локатор ресурса (URL): www.iso.org/iso/foreword.html.

Настоящий документ был разработан Техническим комитетом ISO/TC 181, *Безопасность игрушек*.

Настоящее второе издание отменяет и заменяет первое издание (ISO 8124-6:2014) после его технического пересмотра.

Основные изменения по сравнению с предыдущим изданием включают следующее:

- В [Раздел 1](#) и [Приложение А](#) добавлен диизобутилфталат (DIBP);
- В [Раздел 1](#), [Раздел 7](#) и [Приложение А](#) добавлен жидкий материал;
- Добавлен новый [Раздел 2](#) “Нормативные ссылки”, и изменена нумерация последующих разделов;
- Добавлен новый метод С “метод ультразвуковой ванны”;
- Скорректированы и реструктурированы данные по совместным межлабораторным испытаниям в [Приложении В](#);
- Добавлено новое [Приложение Е](#) “Проверка работоспособности ультразвуковой ванны”, и изменена нумерация всех приложений.

Перечень частей стандарта ISO 8124 можно найти на веб-странице ISO.

Любые отзывы или вопросы по настоящему документу направляйте в национальный орган по стандартизации пользователя. Полный перечень таких органов представлен на веб-странице www.iso.org/members.html.

Введение

Данный документ в значительной степени основан на имеющемся китайском национальном стандарте GB/T 22048-2008. Также используются соответствующие стандарты некоторых стран и регионов.

В данном документе не устанавливаются пределы содержания сложных эфиров фталевой кислоты. Он предназначен для использования в качестве стандартного метода при оценке соответствия. В связи с этим пользователю данного документа рекомендуется знать соответствующие национальные требования.

В некоторых странах требования к содержанию фталатов в игрушках также применимы к изделиям для детей, а материалы таких изделий, как правило, аналогичны материалам игрушек. В связи с этим данный документ, область применения которого охватывает различные материалы, распространяется как на игрушки, так и изделия для детей.

[Приложение А](#) и [Приложение Е](#) являются нормативными, а [Приложение В](#), [Приложение С](#), [Приложение D](#), [Приложение F](#) и [Приложение G](#) предназначены исключительно для информации. Тем не менее, они имеют решающее значение и способствуют надлежащему толкованию данного документа.

Безопасность игрушек.

Часть 6.

Определение содержания некоторых фталатов в игрушках и изделиях для детей

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Лица, использующие данный документ, должны быть ознакомлены с обычной лабораторной практикой. Целью данного документа не является решение всех проблем безопасности, если таковые имеются, связанных с его использованием. Пользователь несет ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и охраны труда.

ВАЖНО — Необходимо, чтобы испытания в соответствии с данным документом проводились надлежащим образом подготовленным персоналом.

1 Область применения

Настоящий международный стандарт задает метод определения диизобутилфталата (DIBP), дибутилфталата (DBP), бензилбутилфталата (BBP), бис-(2-этилгексил)фталата (DEHP), диоктилфталата (DNOP), диизононилфталата (DINP) и диизодецилфталата (DIDP) (как указано в [Приложении А](#)) в игрушках и изделиях для детей.

Настоящий документ распространяется на игрушки и изделия для детей, которые изготовлены из пластмассы, текстильных изделий, покрытий и жидкостей. Настоящий документ был утвержден для поливинилхлоридных (ПВХ) пластмасс, полиуретановых (ПУ) пластмасс и некоторых типовых лакокрасочных покрытий (см. [Приложение В](#)). Он также может быть применим к другим эфирам фталевой кислоты и другим материалам изделий при положительных результатах надлежащей валидации.

2 Нормативные ссылки

Следующие ссылочные нормативные документы, частично или полностью, являются обязательными при применении данного документа. Для датированных ссылок применяется только цитированное издание документа. Для недатированных ссылок необходимо использовать самое последнее издание нормативного ссылочного документа (включая любые изменения).

ISO 2758, *Бумага. Определение сопротивления продавливанию*

ISO 8124-1:2018, *Безопасность игрушек. Часть 1. Аспекты безопасности, относящиеся к механическим и физическим свойствам*

3 Термины и определения

В настоящем документе используются следующие термины и определения.

Терминологические базы данных ИСО и МЭК для использования в стандартизации можно найти по следующим адресам:

- Онлайн-платформа для просмотра файлов ISO: <https://www.iso.org/obp>.
- Электропедия IEC: <http://www.electropedia.org/>

3.1
лабораторная проба
laboratory sample

игрушка или изделие для детей в той форме, в которой оно продается или предназначено для продажи

3.2
основной материал
base material

материал, на который может быть нанесено покрытие.

[ИСТОЧНИК: ISO 8124-3:2010, 3.1]

3.3
покрытие
coating

все слои материала, сформованного или нанесенного на основной материал игрушек или изделий для детей, включая краски, лаки, чернила, полимеры или иные вещества аналогичной природы, независимо от того, содержат они металлические частицы или не содержат, и каким образом они нанесены на игрушку или изделие для детей, которые можно удалить соскабливанием острым лезвием

[ИСТОЧНИК: ISO 8124-3:2010, 3.2, изменено — «игрушку» заменено на «игрушку или изделие для детей»]

3.4
соскабливание
scraping

механический процесс удаления покрытий с основного материала

[ИСТОЧНИК: ISO 8124-3:2010, 3.6]

3.5
проба для испытания
test portion

часть однородного материала, взятая из доступной части лабораторной пробы

3.6
составная проба для испытания
composite test portion

смешанная проба для испытания, полученная путем физического перемешивания нескольких проб для испытания из аналогичных материалов

ПРИМЕЧАНИЕ 1 к записи: Данный термин не относится к смешиванию разнородных материалов; например, получение составной пробы для испытания текстильных изделий и лакокрасочных покрытий не допускается.

3.7
комплексное испытание
composite test

испытание, выполняемое на составной пробе для испытания

3.8
предел количественного определения
limit of quantification
LOQ

наименьшее количество исследуемого вещества в пробе, которое можно количественно определить с определенной точностью в указанных лабораторных условиях

3.9

холостая проба method blank

аликвота растворителей, которая в точности обрабатывается как проба, в том числе подвергается воздействию лабораторной посуды, установки и условий, используемых для конкретного испытания, но без добавления пробы

Примечание 1 к статье: Данные холостой пробы используют для оценки примесей от окружающей среды в лаборатории.

4 Принцип

Проба для испытания игрушки или изделия для детей извлекается с помощью экстрактора Сокслета, жидкостного экстрактора (см. [Приложение С](#)) или ультразвуковой ванны с дихлорметаном. Фталаты в экстракте определяют качественно и количественно с помощью газовой хроматографии-масс-спектрометрии (GC-MS).

5 Реактивы

5.1 Дихлорметан, CAS № 75-09-2, не хуже химически чистого для анализа, не содержащий эфиров фталевой кислоты.

5.2 Образцы сравнения фталатов, DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP и DIDP (как указано в [Приложение А](#)), чистотой не менее 95 %.

5.3 Основной раствор, 100 мг/л DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP (каждого) и 500 мг/л DINP, DIDP (каждого) в дихлорметане ([5.1](#)).

5.4 Градуировочные растворы при градуировке по методу внешнего стандарта (ES)

Серию градуировочных растворов (не менее пяти эквидистантных градуировок в диапазоне от 0,4 мг/л до 10 мг/л для DIBP, DBP, BBP, DEHP и DNOP, от 2 мг/л до 50 мг/л для DINP и DIDP) готовят за счет переноса от 0,2 мл до 5 мл основного раствора ([5.3](#)) в мерную колбу объемом 50 мл и доливая дихлорметана до отметки.

Градуировочные растворы необходимо хранить в надлежащих условиях при температуре 4 °С для предотвращения изменения концентрации. Рекомендуется готовить раствор не реже одного раза в месяц.

5.5 Градуировочные растворы при градуировке по методу внутреннего стандарта (IS)

5.5.1 Вещества, используемые в качестве внутреннего стандарта

Бензилбензонат (BB, CAS № 120-51-4) или диамилфталат (DAP, CAS № 131-18-0) (также называемый дипентилфталатом (DPP)) чистотой не менее 95 %.

Вещества, используемые в качестве внутреннего стандарта не должны присутствовать в матрице пробы для испытания. Другие соединения, такие как изотопно-меченные фталаты, допускается использовать в качестве альтернативных внутренних стандартов.

5.5.2 Основной раствор внутреннего стандарта

250 мг/л BB, DAP или других в дихлорметане.

Основные растворы внутреннего стандарта необходимо хранить в надлежащих условиях при температуре 4 °С для предотвращения изменения концентрации. Рекомендуется готовить эти растворы не реже одного раза каждые три месяца.

5.5.3 Градуировочные растворы при градуировке по методу внутреннего стандарта

Серию градуировочных растворов (не менее пяти эквидистантных градуировок в диапазоне от 0,4 мг/л до 10 мг/л для DIBP, DBP, BBP, DEHP и DNOP, от 2 мг/л до 50 мг/л для DINP и DIDP) готовят за счет переноса от 0,2 мл до 5 мл основного раствора (5.3) в мерную колбу объемом 50 мл и добавления 2 мл основного раствора внутреннего стандарта (5.5.2) перед доведением до отметки дихлорметаном. В каждом градуировочном растворе содержится 10 мг/л IS.

Градуировочные растворы необходимо хранить в надлежащих условиях при температуре 4 °С для предотвращения изменения концентрации. Рекомендуется готовить эти растворы не реже одного раза в месяц.

6 Аппаратура

Фталаты являются распространенными примесями, которые могут влиять на результат испытаний даже при низком уровне концентрации. Во избежание искажений и перекрестного загрязнения следует избегать пластмассовых установок любого типа, которые могут повлиять на результаты испытаний, а лабораторную посуду и оборудование следует тщательно вымыть перед использованием.

6.1 Обычная лабораторная посуда

6.2 Газовый хромато-масс-спектрометр с капиллярной колонкой и масс-спектрометрическим детектором (ионизация электронным ударом (EI), используемый для анализа. См. [8.4.1](#).

6.3 Экстрактор Сокслета, см. [Рисунок С.1](#).

6.4 Жидкостный экстрактор, см. [Рисунок С.2](#).

6.5 Экстракционная вставка, изготовленная из целлюлозы.

6.6 Хлопковая вата, для экстракционной вставки.

6.7 Лабораторные весы, пригодные для измерения с точностью до 0,001 г.

6.8 Аппарат для выпаривания, например, ротационный испаритель.

6.9 Гильза для твердофазной экстракции (SPE), 1 000 мг силикагеля/6 мл колбы, или аналог.

6.10 Мерные колбы, номинальной вместимостью 5 мл, 10 мл, 25 мл, 50 мл и 100 мл.

6.11 Капельные склянки, номинальной вместимостью 0,5 мл, 1 мл, 2 мл, 5 мл и 10 мл.

6.12 Политетрафторэтиленовый (ПТФЭ) мембранный фильтр, с размером пор 0,45 мкм.

6.13 Ультразвуковая ванна, с термостатом внутри или снаружи, с эффективной мощностью ультразвукового излучения в диапазоне от 0,25 Вт/см² до 2,0 Вт/см². Проверку работоспособности ультразвуковой ванны выполняют в соответствии с [Приложением Е](#).

ПРИМЕР Ультразвуковая ванна с общей потребляемой мощностью 1 200 Вт, в том числе 200 Вт эффективной ультразвуковой мощности и 1000 Вт тепловой мощности, с внутренней площадью основания ванны 400 см² будет иметь эффективную ультразвуковую мощность, равную 0,50 Вт/см² (=200 Вт/400 см²).

6.14 Ультразвуковая корзина, как правило, поставляемая в комплекте с ультразвуковой ванной. При подвешивании на ультразвуковой ванне, ее нижний уровень находится приблизительно на расстоянии от 3 см до 5 см над дном ванны.

6.15 Герметичный стеклянный реакционный сосуд, устойчивый к давлению не менее 0,2 МПа и имеющий общий объем от 2 до 10 раз больше объема дихлорметана. Реакционный сосуд следует плотно закрывать, чтобы не допустить испарение дихлорметана при ультразвуковой экстракции.

6.16 Центрифуга, пригодная к центробежной обработке при $(5\ 000 \pm 500)$ г.

7 Отбор проб для испытания

Для материалов в твердой форме используют скальпель или другой подходящий режущий инструмент, чтобы разрезать репрезентативную часть из лабораторной пробы на маленькие кусочки. Каждое отличное покрытие удаляют из лабораторной пробы посредством соскабливания. Особое внимание уделяют сокращению включения основного материала. Каждая часть в несжатом состоянии должна иметь размеры не более 5 мм и должна быть равномерно перемешана.

Для материалов в жидкой форме используют соответствующее устройство, такое как капельная склянка или шприц, для переноса репрезентативной части из лабораторной пробы. Следует проявлять особую осторожность для сокращения взаимного загрязнения.

Проба для испытания массой менее 10 мг из единичной лабораторной пробы испытывать не допускается.

Данное требование не исключает взятие контрольных частей из материалов игрушек или изделий для детей в другой форме при условии, что они являются репрезентативными для соответствующего материала, указанного выше, и основного материала, на который они нанесены.

Для скрининга допускается использовать комплексное испытание. См. [Приложение D](#).

8 Порядок проведения испытаний

8.1 Взвешивание пробы

Взвешивают с точностью до 1 мг приблизительно 1 г пробы для испытания в экстракционной вставке ([6.5](#)) или реакционном сосуде ([6.15](#)). Если из одной лабораторной пробы невозможно получить 1 г пробы для испытания, отбирают как можно больше из нескольких лабораторных проб, но масса пробы для испытания должна составлять не менее 0,1 г.

8.2 Экстракция

8.2.1 Методы экстракции

Описаны три варианта методики экстракции: Метод А ([8.2.2](#)), Метод В ([8.2.3](#)) и Метод С ([8.2.4](#)). Лаборатории могут выбирать наиболее подходящий по своему усмотрению.

8.2.2 Метод А

Вставку с пробой для испытания помещают в экстрактор Сокслета 250 мл ([6.3](#)). Для предотвращения всплытия пробы наверх вставки добавляют хлопковую вату ([6.6](#)).

Добавляют 120 мл дихлорметана ([5.1](#)) в колбу объемом 250 мл. Нагревают с обратным охлаждением в течение 6 ч не менее чем с четырьмя циклами нагрева в час.

Объем дихлорметана допускается изменять в зависимости от экстрактора Сокслета.

После охлаждения объем дихлорметана уменьшают приблизительно до 10 мл с помощью подходящего аппарата для выпаривания ([6.8](#)), проявляя осторожность, чтобы не допустить полного осушения.

При использовании роторного испарителя рекомендуется поддерживать температуру водяной ванны в диапазоне от 40 °C до 50 °C при постоянном давлении в диапазоне от 30 кПа до 45 кПа.

На этапах нагрева с обратным охлаждением и выпаривания требуется тщательный контроль температуры для предотвращения потери фталатов.

8.2.3 Метод В

Вставку с пробой для испытания помещают в жидкостный экстрактор (6.4). Для предотвращения всплытия пробы наверх вставки добавляют хлопковую вату (6.6).

Добавляют 80 мл дихлорметана (5.1) в приемную емкость. Погружают на 1,5 ч при температуре около 80 °С и нагревают с обратным охлаждением в течение 1,5 ч. После этого выпаривают экстракт дихлорметана приблизительно до 10 мл.

Объем дихлорметана допускается изменять в зависимости от жидкостного экстрактора.

На этапах нагрева с обратным охлаждением и выпаривания требуется тщательный контроль температуры для предотвращения потери фталатов.

8.2.4 Метод С

8.2.4.1 Для материала в твердой форме

Добавляют 25 мл дихлорметана в герметичный стеклянный реакционный сосуд (6.15). Сосуд помещают в ультразвуковую ванну с начальной температурой 60 °С на 60 минут.

ПРИМЕЧАНИЕ Если материал не растворяется или вспучивается в дихлорметане, метод А (8.2.2) или метод В (8.2.3) может быть предпочтительным.

Объем конечного раствора допускается изменять в зависимости от массы испытуемой пробы. Следует соблюдать осторожность, чтобы не повлиять на LOQ (10.1).

8.2.4.2 Для материала в жидкой форме

Добавляют 15 мл дихлорметана в герметичный стеклянный реакционный сосуд (6.15). Сосуд помещают в ультразвуковую ванну с начальной температурой 60 °С на 60 минут.

8.3 Раствор пробы для испытания

8.3.1 Общие положения

После охлаждения до комнатной температуры фильтруют раствор, полученный после обработки пробы для испытания по методике, указанной в 8.2.2, 8.2.3 или 8.2.4 (в зависимости от ситуации), с помощью ПТФЭ мембранного фильтра (6.12) для анализа GC-MS (6.2).

Перед процедурой фильтрации, когда экстракт остается мутным, его подвергают центробежной обработке при ускорении до 5 000 g (6.16). Если необходимо, раствор очищают с помощью предварительно обработанной гильзы для твердофазной экстракции (6.9), которую предварительно обрабатывают приблизительно 10 мл дихлорметана перед очисткой и отбрасывают сток, трижды промывают гильзу 3 мл дихлорметана и собирают элюат.

Далее представлено описание двух методик количественного анализа: градуировка ES (8.3.2) и градуировка IS (8.3.3). Лаборатории могут выбирать наиболее подходящую методику по своему усмотрению.

8.3.2 Количественный анализ посредством градуировки по методу внешнего стандарта (ES)

8.3.2.1 Метод А и Метод В

Экстракт или элюат переносят в мерную колбу объемом 25 мл и доливают до отметки дихлорметаном для проведения анализа GC-MS.

Объем конечного раствора допускается изменять в зависимости от массы испытуемой пробы. Следует соблюдать осторожность, чтобы не повлиять на LOQ (10.1).

8.3.2.2 Метод С

8.3.2.2.1 Материал в твердой форме

Для анализа GC-MS используют экстракт или элюат.

8.3.2.2.2 Материал в жидкой форме

Экстракт или элюат переносят в мерную колбу объемом 25 мл и доливают до отметки дихлорметаном для проведения испытания GC-MS.

Объем конечного раствора допускается изменять в зависимости от массы испытуемой пробы. Следует соблюдать осторожность, чтобы не повлиять на LOQ ([10.1](#)).

8.3.3 Количественный анализ посредством градуировки по методу внутреннего стандарта (IS)

По методу А или методу В экстракт или элюат и 1 мл основного раствора IS ([5.5.2](#)) переносят в мерную колбу объемом 25 мл и доливают до отметки дихлорметаном. Конечный раствор содержит 10 мг/л IS.

Объем раствора IS и конечного раствора допускается изменять в зависимости от массы и концентрации испытуемой пробы. Концентрация IS в конечном растворе должна быть такой же, как в градуировочных растворах внутреннего стандарта ([5.5.3](#)).

8.4 Определение

8.4.1 Параметры GC-MS

В связи с различиями приборов в разных лабораториях невозможно предоставить универсально применимые инструкции для хроматографического испытания. Следующие общие рабочие параметры GC-MS были сочтены подходящими, и пример рабочих параметров приведен в [Приложении F](#).

- a) Колонка: капиллярная колонка, неполярная (фенилариленовый полимер, эквивалентный 5 % фенилметилполисилоксана) или аналог.
- b) Программа температурного режима термостата.
- c) Газ-носитель: гелий или водород, постоянный расход.
- d) Система инжектора: с делением или без деления потока.
- e) Метод ионизации: ионизация электронным ударом (EI), 70 эВ.
- f) Определение: идентификация в режиме полного сканирования, количественный анализ одновременно в режиме контроля заданных ионов (SIM).

8.4.2 Идентификация

Соединение идентифицируют, сопоставляя время удерживания и относительную интенсивности характеристичных ионов раствора для испытаний и стандартного градуировочного раствора.

Целевое соединение считается идентифицированным в растворе для испытаний, если выполняются следующие критерии:

- a) относительное время удерживания пика аналита на хроматограмме испытуемой пробы соответствует времени удерживания пика аналита на хроматограмме градуировочного раствора с допуском $\pm 0,5$ %;
- b) характеристичные ионы (см. [Таблицу F.1](#)) присутствуют при указанном времени удерживания вещества;

- с) относительная интенсивность характеристичных ионов (см. [Таблицу F.1](#)) при полном сканировании, выраженная в процентах интенсивности, иона с наибольшей интенсивностью, должна соответствовать относительной интенсивности этих ионов при анализе стандартного градуировочного раствора при сравнимых концентрациях, измеренных при одинаковых условиях, в пределах допусков в [Таблице 1](#).

ПРИМЕЧАНИЕ Некоторые изомеры DINP или DIDP могут мешать идентификации DINP или DIDP. Например, дипропилгептилфталат (DPHP, CAS № 53306–54–0) является одним из изомеров DIDP. Теоретически трудно отделить DPHP от DIDP, но их можно распознать по характерным пикам, времени удерживания и количественному соотношению.

Таблица 1 — Максимально допустимые отклонения относительной интенсивности ионов в диапазоне масс-спектрометрических методов

Относительная интенсивность (% основного пика)	Максимально допустимые отклонения (относительная интенсивность)
> 50 %	±10 %
20 % - 50 %	±15 %
10 % - 20 %	±20 %
≤ 10 %	±50 %

8.4.3 Градуировка

8.4.3.1 Общие положения

Далее описаны два возможных метода градуировки: ES ([8.4.3.2](#)) и IS ([8.4.3.3](#)). Для градуировки можно использовать либо ES, либо IS. Лаборатории могут выбирать наиболее подходящий метод градуировки в соответствии со своей передовой методикой (см. [Приложение G](#)).

Для любого из методов строят градуировочный график. Готовят не менее пяти равнопромежуточных стандартных градуировочных растворов ([5.4](#) или [5.5.3](#)). Количественный анализ основан на измерении площади пика. Коэффициент корреляции (r) каждого градуировочного графика должен быть не менее 0,995.

Изомеры DINP и DIDP количественно определяют с помощью базовой интеграции.

DINP и DIDP доступны в виде разных изомерных смесей под разными номерами CAS. Поскольку хроматограмма GC-MS отличается для каждой смеси, лаборатория должна выбрать образец сравнения, который максимально соответствует изомерному отношению к фталатам в пробе для испытания, и указать номер CAS используемого образца сравнения в соответствии с [Разделом 12 f](#)).

ПРИМЕЧАНИЕ В связи с наличием неотделимых изомеров пики DNOP, DINP и DIDP частично налагаются. Влияние этого можно эффективно свести к минимуму при выборе в качестве определяющих ионов $m/z = 279$ (DNOP), $m/z = 293$ (DINP) и $m/z = 307$ (DIDP), соответственно.

8.4.3.2 Градуировка по методу внешнего стандарта (ES)

Регистрируют площади пиков характеристичных ионов (см. [Таблицу F.1](#)) на хроматограмме, полученной при градуировке по методу ES.

Для установления градуировочной характеристики находят зависимость отклика детектора A от концентрации градуировочного раствора C , в соответствии с [Формулой \(1\)](#)

$$A = (a_1 \times C) + b_1 \quad (1)$$

где

- A площадь пика или сумма площадей пиков отдельного фталата в градуировочном растворе;
- a_1 наклон градуировочной кривой;
- C концентрация отдельного фталата в градуировочном растворе, в мг/л;
- b_1 пересечение градуировочной кривой с осью ординат.

8.4.3.3 Градуировка по методу внутреннего стандарта (IS)

Регистрируют площади пиков характеристичных ионов (см. [Таблицу F.1](#)) на хроматограмме, полученной при градуировке по методу IS.

Для установления градуировочной характеристики находят зависимость отклика детектора A/A_{IS} от концентрации градуировочного раствора C/C_{IS} в соответствии с [Формулой \(2\)](#):

$$\frac{A}{A_{IS}} = \left(a_2 \times \frac{C}{C_{IS}} \right) + b_2 \quad (2)$$

где

- A площадь пика или сумма площадей пиков отдельного фталата в градуировочном растворе;
- A_{IS} площадь пика IS в градуировочном растворе;
- a_2 наклон градуировочной кривой;
- C концентрация отдельного фталата в градуировочном растворе, в мг/л;
- C_{IS} концентрация IS в градуировочном растворе, в мг/л;
- b_2 пересечение градуировочной кривой с осью ординат.

ПРИМЕЧАНИЕ Как правило, концентрацию IS (C_{IS}) настраивают на 1 мг/л для методов IS, при которых концентрация IS, добавленного в пробу для испытания и градуировочные растворы, до их введения является одинаковой.

9 Расчет

9.1 Расчет по методу внешнего стандарта (ES)

Массовую долю отдельного фталата в пробе для испытания рассчитывают по [Формуле \(3\)](#) после использования [Формулы \(1\)](#):

$$w_s = \frac{(A - b_1)}{a_1} \times \frac{V}{m} \times D \times \frac{1}{10\,000} \quad (3)$$

где

- w_s концентрация отдельного фталата, обнаруженного в пробе для испытания, в %;
- A площадь пика или сумма площадей пиков отдельного фталата в растворе для испытаний;
- b_1 пересечение градуировочной кривой с осью ординат, полученное из [Формулы \(1\)](#);
- a_1 наклон градуировочной кривой, полученный из [Формулы \(1\)](#);

- V — объем конечного раствора, в мл;
- m — масса пробы для испытания, в г;
- D — коэффициент разведения.

Результат выражают в процентах (%) по массе и округляют до трех значащих разрядов.

Значение отклика испытываемого фталата в градуировочном растворе и растворе для испытаний должно находиться в пределах линейного диапазона обнаружения прибора. При необходимости готовят дополнительно разбавленный раствор с дихлорметаном.

9.2 Расчет по методу внутреннего стандарта (IS)

Массовую долю отдельного фталата в пробе для испытания рассчитывают по [Формуле \(4\)](#) после использования [Формулы \(2\)](#):

$$w_s = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b_2 \right) \times \frac{C_{IS}}{a_2} \times \frac{V}{m} \times D \times \frac{1}{10000} \quad (4)$$

где

- w_s — концентрация отдельного фталата, обнаруженного в пробе для испытания, в %;
- A — площадь пика или сумма площадей пиков отдельного фталата в растворе для испытаний;
- A_{IS} — площадь пика IS в растворе для испытаний;
- b_2 — пересечение градуировочной кривой с осью ординат, полученное из [Формулы \(2\)](#);
- C_{IS} — концентрация IS в растворе для испытаний, в мг/л;
- a_2 — наклон градуировочной кривой, полученный из [Формулы \(2\)](#);
- V — объем конечного раствора, в мл;
- m — масса пробы для испытания, в г;
- D — коэффициент разведения.

Результат выражают в процентах (%) по массе и округляют до трех значащих разрядов.

Значение отклика детектора для испытываемого фталата при анализе градуировочного раствора и испытываемого раствора пробы должно находиться в пределах линейного диапазона детектирования прибора. При необходимости для дальнейшего анализа раствор разбавляют дихлорметаном.

10 Контроль качества

10.1 Предел количественного определения (LOQ)

LOQ для DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP: 0,001 %.

LOQ для DINP, DIDP: 0,005 %.

10.2 Холостая проба

Холостую пробу (3.9) готовят для каждой партии проб, следуя шагам в [Разделе 8](#) и [Разделе 9](#), но без использования пробы. Холостую пробу можно использовать для оценки загрязнения в процессе испытаний, которое должно быть меньше LOQ ([10.1](#)).

10.3 Извлечение

Готовят одну холодую пробу с добавкой аналита путем добавления 1 мл основного раствора ([5.3](#)) в холодую пробу с последующей обработкой в соответствии с описанием в [Разделе 8](#) и [Разделе 9](#). Степень извлечения каждого фталата должна составлять от 80 % до 120 % ожидаемого значения.

10.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Для подтверждения стабильности работы системы GC-MS после каждых 20 испытаний растворов проб и по завершении испытаний серии растворов проб проводят анализ контрольного градуировочного раствора концентрации, соответствующей середине диапазона градуировки. Отклонение для каждого фталата должно оставаться в пределах 15 % от ожидаемого значения.

11 Прецизионность

Прецизионность указана в [Приложении В](#) к настоящему документу.

12 Протокол испытаний

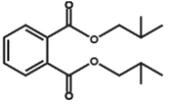
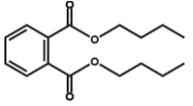
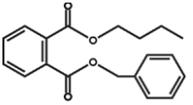
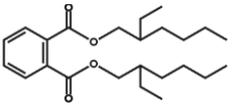
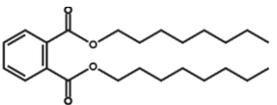
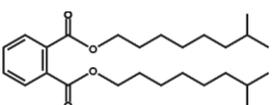
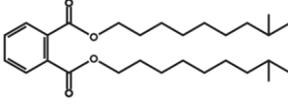
В протоколе испытаний указывается, как минимум, следующая информация:

- a) ссылка на настоящий международный стандарт, т.е. ISO 8124-6;
- b) полная идентификация пробы;
- c) ссылка на используемую методику экстракции;
- d) ссылка на используемый метод расчета (ES или IS);
- e) результаты количественного анализа отдельных фталатов, выраженные в процентах (%) по массе;
- f) № CAS используемого образца сравнения DINP или DIDP, указанного в [Таблице A.1](#);
- g) любые отклонения от указанного порядка испытаний;
- h) любые необычные моменты, наблюдаемые при проведении испытаний;
- i) дата испытаний.

Приложение А (нормативное)

Эфиры фталевой кислоты

Таблица А.1 — Эфиры фталевой кислоты

№ п/п	Эфиры фталевой кислоты (сокращение)	№ CAS	Структурная формула ^а	Молекулярная формула
1	Диизобутилфталат (DIBP)	84-69-5		C ₁₆ H ₂₂ O ₄
2	Дибутилфталат (DBP)	84-74-2		C ₁₆ H ₂₂ O ₄
3	Бензилбутилфталат (BBP)	85-68-7		C ₁₉ H ₂₀ O ₄
4	бис-(2-этилгексил)фталат (DEHP)	117-81-7		C ₂₄ H ₃₈ O ₄
5	Диоктилфталат (DNOP)	117-84-0		C ₂₄ H ₃₈ O ₄
6	Диизононилфталат (DINP)	28553-12-0 ^б		C ₂₆ H ₄₂ O ₄
		68515-48-0 ^с		
7	Диизодецилфталат (DIDP)	26761-40-0 ^д		C ₂₈ H ₄₆ O ₄
		68515-49-1 ^е		

^а Структурные формулы DINP и DIDP представляют лишь одно из их изомерный соединений.

^б CAS № 28553-12-0 – смесь эфиров фталевой кислоты с алкиловыми спиртами C₉.

^с CAS № 68515-48-0 – смесь эфиров фталевой кислоты с алкиловыми спиртами C₈-C₁₀ (насыщ. C₉).

^д CAS № 26761-40-0 – смесь эфиров фталевой кислоты с алкиловыми спиртами C₁₀.

^е CAS № 68515-49-1 – смесь эфиров фталевой кислоты с алкиловыми спиртами C₉-C₁₁ (насыщ. C₁₀).

Приложение В (информативное)

Прецизионность метода

Было организовано четыре совместных межлабораторных испытания с участием многих лабораторий для определения эфиров фталевой кислоты в пластмассах ПВХ, полиуретане (ПУ), сополимерах акрилонитрилбутадиенстирола (АБС), полиэтилене (ПЭ) и покрытиях на основе базовой смолы ПВХ, полиакриловой кислоты (ПАК) и нитроцеллюлозы (НЦ) с 2012 по 2016 год. Для испытаний использовались Метод А, Метод В и Метод С. Результаты представлены в [Таблицах В.1 - В.7](#).

Таблица В.1 — Результаты межлабораторных испытаний на пробах 1 и 2

Фталат	Метод	Пластмасса ПВХ (проба 1)							Пластмасса ПВХ (проба 2)				
		<i>l</i>	<i>o</i>	<i>M</i>	<i>CV_r</i>	<i>r</i>	<i>CV_R</i>	<i>R</i>	<i>l</i>	<i>o</i>	<i>M</i>	<i>CV_R</i>	<i>R</i>
			%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг		%	мг/кг	%	мг/кг
DIBP	A	—	—	—	—	—	—	—	7	22,2	2 561	6,5	469
	B	—	—	—	—	—	—	—	4	0	2 319	15,0	975
	C	—	—	—	—	—	—	—	11	21,4	2 333	9,9	648
DBP	A	94	6,0	2 442	2,9	201	8,5	579	8	11,1	1 127	12,7	402
	B	7	0	2 451	2,5	173	3,7	253	4	0	1 135	11,6	369
	C	—	—	—	—	—	—	—	11	21,4	1 045	7,5	219
BBP	A	93	7,0	2 024	3,2	179	8,4	477	8	11,1	1 000	13,6	382
	B	7	0	2 024	4,1	233	7,4	421	4	0	1 059	12,7	377
	C	—	—	—	—	—	—	—	12	14,3	988	13,6	376
DEHP	A	96	4,0	3 737	2,9	301	8,3	867	7	22,2	2 254	5,8	366
	B	7	0	3 888	1,9	203	6,8	744	4	0	2 010	4,4	246
	C	—	—	—	—	—	—	—	14	0	2 100	16,4	966
DNOP	A	57	1,7	2 153	3,9	233	14,5	877	9	0	1 336	16,3	610
	B	5	0	2 286	5,0	317	11,0	704	4	0	1 348	12,8	483
	C	—	—	—	—	—	—	—	14	0	1 411	16,5	650
DINP	A	53	8,6	3 100	2,9	256	20,6	1 784	8	11,1	1 152	18,3	592
	B	5	0	3 126	6,1	536	24,7	2 165	4	0	1 131	14,2	449
	C	—	—	—	—	—	—	—	12	14,3	1 190	19,7	657
DIDP	A	51	12,1	2 244	3,6	224	16,0	1 007	8	11,1	2 245	13,5	850
	B	5	0	2 374	4,9	325	20,1	1 333	4	0	2 065	5,3	305
	C	—	—	—	—	—	—	—	12	14,3	2 207	13,1	807

Обозначения

l: Количество лабораторий после удаления статистического выброса

o: Процент статистического выброса

M: Медианное значение результатов

CV_r: Коэффициент изменчивости повторяемости

r: Повторяемость, $r = 2,8 \times S_r$

CV_R: Коэффициент изменчивости воспроизводимости

R: Воспроизводимость, $R = 2,8 \times S_R$

Таблица В.2 — Результаты межлабораторных испытаний на пробах 3 и 4

Фталат	Метод	Пластмасса ПУ (проба 3)							Пластмасса ПУ (проба 4)						
		<i>l</i>	<i>o</i>	<i>M</i>	<i>CV_f</i>	<i>r</i>	<i>CV_R</i>	<i>R</i>	<i>l</i>	<i>o</i>	<i>M</i>	<i>CV_f</i>	<i>r</i>	<i>CV_R</i>	<i>R</i>
			%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг		%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг
DBP	A	11	8,3	724	6,3	129	10,7	216	12	0	2 839	3,7	297	9,8	777
BBP	A	12	0	923	5,2	135	10,8	279	12	0	4 586	4,5	581	7,1	911
DEHP	A	11	8,3	968	6,2	169	9,6	259	12	0	4 023	3,6	408	11,6	1 308
DNOP	A	12	0	869	4,5	109	14,3	348	12	0	3 717	2,4	246	14,1	1 465
DINP	A	11	8,3	1 039	7,5	219	16,0	464	11	8,3	3 760	5,5	578	19,4	2 040
DIDP	A	12	0	1 161	7,4	240	10,5	340	12	0	4 715	5,1	678	21,3	2 813

ПРИМЕЧАНИЕ Определение обозначений смотри в [Таблице В.1](#).

Таблица В.3 — Результаты межлабораторных испытаний на пробах 5 и 6

Фталат	Метод	Пластмасса ПУ (проба 5)							Пластмасса ПУ (проба 6)				
		<i>l</i>	<i>o</i>	<i>M</i>	<i>CV_f</i>	<i>r</i>	<i>CV_R</i>	<i>R</i>	<i>l</i>	<i>o</i>	<i>M</i>	<i>CV_R</i>	<i>R</i>
			%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг		%	мг/кг	%	мг/кг
DBP	A	—	—	—	—	—	—	—	9	0	650	8,4	153
	B	—	—	—	—	—	—	—	4	0	720	12,2	246
	C	—	—	—	—	—	—	—	14	0	745	25,1	524
BBP	A	—	—	—	—	—	—	—	9	0	642	13,1	235
	B	—	—	—	—	—	—	—	4	0	663	9,5	177
	C	—	—	—	—	—	—	—	12	14,3	664	14,0	260
DEHP	A	7	12,5	171	6,5	31	11,8	56	9	0	724	15,0	305
	B	—	—	—	—	—	—	—	4	0	726	12,7	258
	C	—	—	—	—	—	—	—	12	14,3	746	13,3	277
DNOP	A	—	—	—	—	—	—	—	9	0	697	17,4	340
	B	—	—	—	—	—	—	—	4	0	700	12,4	243
	C	—	—	—	—	—	—	—	13	7,1	731	14,6	298
DINP	A	7	12,5	375	6,5	68	14,1	149	9	0	698	19,9	389
	B	—	—	—	—	—	—	—	4	0	720	14,7	296
	C	—	—	—	—	—	—	—	13	7,1	793	18,3	406
DIDP	A	—	—	—	—	—	—	—	9	0	653	23,8	435
	B	—	—	—	—	—	—	—	4	0	712	11,8	236
	C	—	—	—	—	—	—	—	14	0	730	16,9	346

ПРИМЕЧАНИЕ Определение обозначений смотри в [Таблице В.1](#).

Таблица В.4 — Результаты межлабораторных испытаний на пробах 7 и 8

Фталат	Метод	Пластмасса АБС (проба 7)					Пластмасса ПЭ (проба 8)				
		<i>l</i>	<i>o</i>	<i>M</i>	<i>CV_R</i>	<i>R</i>	<i>l</i>	<i>o</i>	<i>M</i>	<i>CV_R</i>	<i>R</i>
			%	мг/кг	%	мг/кг		%	мг/кг	%	мг/кг
DIBP	A	9	0	1 191	15,3	511	—	—	—	—	—
	B	4	0	1 432	21,9	880	—	—	—	—	—
	C	12	14,3	1 254	11,9	416	—	—	—	—	—
DBP	A	9	0	1 195	14,1	471	—	—	—	—	—
	B	4	0	1 501	23,0	966	—	—	—	—	—
	C	14	0	1 370	23,1	885	—	—	—	—	—
BBP	A	9	0	1 258	12,9	454	—	—	—	—	—
	B	4	0	1 433	15,2	610	—	—	—	—	—
	C	14	0	1 361	14,0	534	—	—	—	—	—
DEHP	A	9	0	1 454	16,2	660	9	0	640	23,5	422
	B	4	0	1 582	19,2	852	4	0	535	20,4	306
	C	14	0	1 511	14,9	632	14	0	744	29,6	616
DNOP	A	9	0	1 328	16,5	614	—	—	—	—	—
	B	4	0	1 466	10,9	446	—	—	—	—	—
	C	14	0	1 452	17,6	717	—	—	—	—	—
DINP	A	9	0	1 197	21,1	708	—	—	—	—	—
	B	4	0	1 205	10,5	355	—	—	—	—	—
	C	13	7,1	1 291	17,7	640	—	—	—	—	—
DIDP	A	9	0	980	22,6	621	—	—	—	—	—
	B	4	0	1 094	3,0	93	—	—	—	—	—
	C	14	0	1 054	16,6	491	—	—	—	—	—

ПРИМЕЧАНИЕ Определение обозначений смотри в [Таблице В.1.](#)

Таблица В.5 — Результаты межлабораторных испытаний на пробах 9 и 10

Фталат	Метод	Покрытие ПВХ (проба 9)							Покрытие ПВХ (проба 10)						
		<i>l</i>	<i>o</i>	<i>M</i>	<i>CV_r</i>	<i>r</i>	<i>CV_R</i>	<i>R</i>	<i>l</i>	<i>o</i>	<i>M</i>	<i>CV_r</i>	<i>r</i>	<i>CV_R</i>	<i>R</i>
			%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг		%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг
DBP	A	11	8,3	1 014	5,6	159	10,8	306	12	0	10 084	2,5	703	9,9	2 781
BBP	A	11	8,3	999	4,8	134	6,6	185	12	0	10 822	3,4	1 026	9,9	2 999
DEHP	A	11	8,3	1 012	3,7	105	10,1	286	12	0	10 754	4,2	1 250	9,2	2 778
DNOP	A	11	8,3	897	5,5	137	10,4	261	11	8,3	10 660	6,4	1 925	9,5	2 836
DINP	A	11	8,3	1 306	7,8	286	16,9	617	12	0	10 622	5,2	1 546	14,8	4 391
DIDP	A	12	0	1 242	6,6	231	18,1	628	12	0	11 653	7,6	2 492	14,9	4 852

ПРИМЕЧАНИЕ Определение обозначений смотри в [Таблице В.1.](#)

Таблица В.6 — Результаты межлабораторных испытаний на пробах 11 и 12

Фталат	Метод	Покрытие ПАК (проба 11)							Покрытие ПАК (проба 12)						
		<i>l</i>	<i>o</i>	<i>M</i>	<i>CV_r</i>	<i>r</i>	<i>CV_R</i>	<i>R</i>	<i>l</i>	<i>o</i>	<i>M</i>	<i>CV_r</i>	<i>r</i>	<i>CV_R</i>	<i>R</i>
			%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг		%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг
DBP	A	11	8,3	1 022	3,9	112	8,5	243	12	0	9 476	3,7	969	9,0	2 382
BBP	A	11	8,3	1 069	5,3	159	11,3	339	12	0	10 484	3,5	1 017	8,2	2 419
DEHP	A	11	8,3	1 105	7,8	242	11,7	361	12	0	10 762	4,2	1 266	9,6	2 905
DNOP	A	11	8,3	1 186	3,7	123	11,7	389	12	0	10 727	3,2	960	10,4	3 109
DINP	A	10	16,7	1 456	7,3	297	16,3	666	12	0	10 996	8,7	2 689	11,4	3 507
DIDP	A	10	16,7	1 377	7,2	279	12,8	493	12	0	11 093	7,3	2 252	16,6	5 163

ПРИМЕЧАНИЕ Определение обозначений смотри в [Таблице В.1](#).

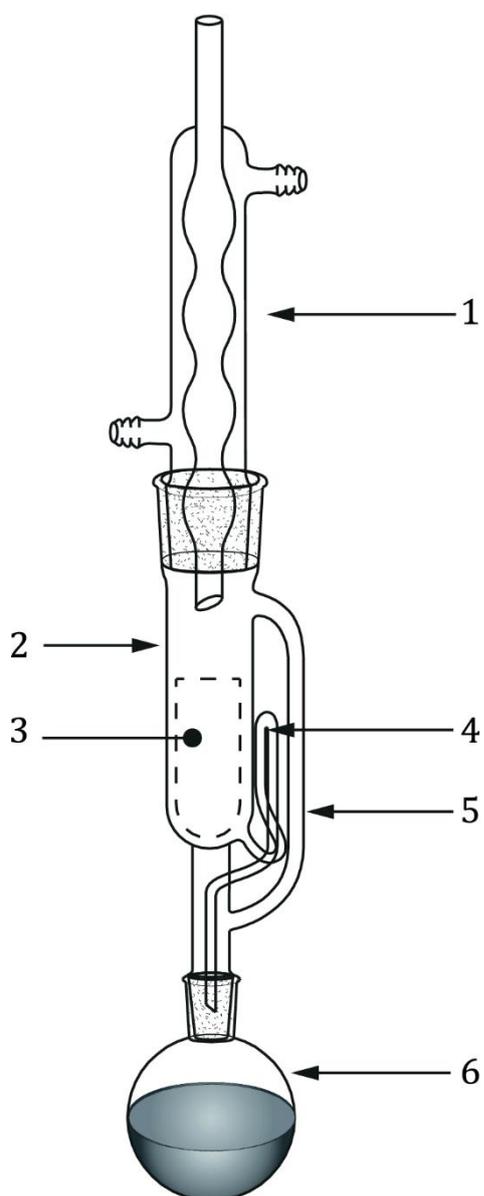
Таблица В.7 — Результаты межлабораторных испытаний на пробах 13 и 14

Фталат	Метод	Покрытие НЦ (проба 13)							Покрытие НЦ (проба 14)						
		<i>l</i>	<i>o</i>	<i>M</i>	<i>CV_r</i>	<i>r</i>	<i>CV_R</i>	<i>R</i>	<i>l</i>	<i>o</i>	<i>M</i>	<i>CV_r</i>	<i>r</i>	<i>CV_R</i>	<i>R</i>
			%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг		%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг
DBP	A	12	0	985	6,3	174	12,0	332	12	0	9 596	5,3	1 421	9,8	2 640
BBP	A	12	0	1 046	5,1	149	12,3	361	12	0	10 555	4,8	1 433	9,8	2 894
DEHP	A	12	0	1 038	6,2	181	13,3	387	12	0	10 015	4,7	1 313	8,2	2 301
DNOP	A	12	0	1 205	5,9	198	12,0	405	11	8,3	10 948	3,5	1 074	8,2	2 514
DINP	A	12	0	1 501	5,2	218	20,6	867	12	0	11 345	5,3	1 690	9,5	3 031
DIDP	A	11	8,3	1 379	5,7	220	12,7	492	12	0	11 654	8,2	2 676	16,6	5 413

ПРИМЕЧАНИЕ Определение обозначений смотри в [Таблице В.1](#).

Приложение С (информативное)

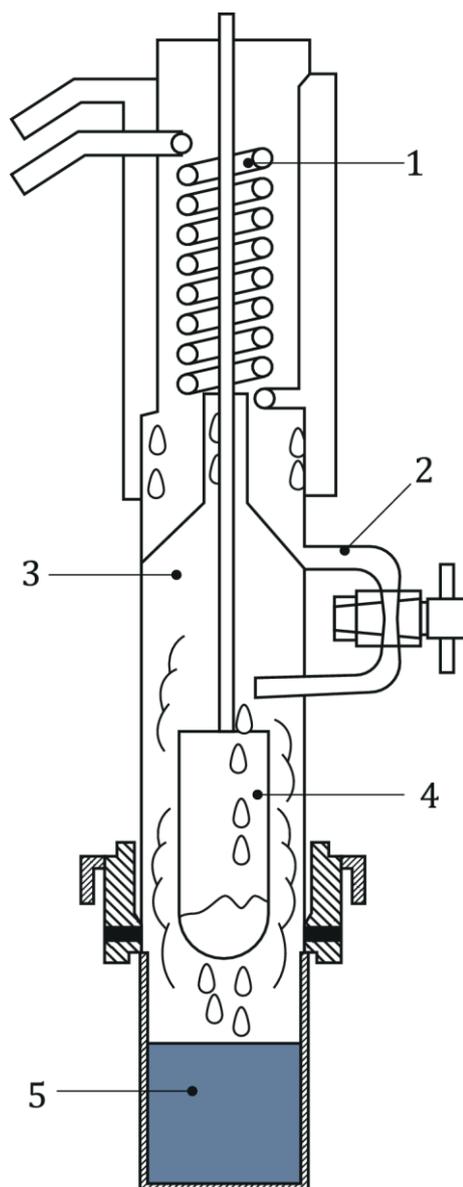
Экстрактор Сокслета и жидкостный экстрактор



Обозначения

- 1 конденсатор
- 2 экстракционная камера
- 3 вставка
- 4 сифонная трубка
- 5 путь дистилляции
- 6 перегонная колба

Рисунок С.1 — Экстрактор Сокслета



Обозначения

- 1 конденсатор
- 2 подаваемый растворитель
- 3 экстракционная камера
- 4 вставка
- 5 приемная емкость

Рисунок С.2 — Жидкостный экстрактор

Приложение D (информативное)

Комплексное испытание

D.1 Введение

Комплексное испытание аналогичных материалов является общей стратегией сокращения затрат на испытания, но такие препятствия, как сложность порядка проведения испытаний, толкования результатов испытаний и неожиданные химические реакции между различными пробами для испытания, часто приводят к неопределенным результатам. Комплексное испытание допускается только в тех случаях, когда для оценки соответствия требованиям достаточно качественного результата. Комплексное испытание, описанное в настоящем приложении, используется только для целей скрининга.

Важно отметить, что комплексное испытание не допускается использовать для решения проблемы недостаточной массы пробы для испытания. Если массы пробы для испытания недостаточно для выполнения отдельного испытания, то репрезентативный результат невозможно получить и с помощью комплексного испытания.

D.2 Подготовка составной пробы для испытания

Составная проба для испытания должна соответствовать следующим условиям:

- 1) Для получения составной пробы для испытания допускается объединять до трех проб для испытания.
- 2) Для получения составной пробы для испытания допускается объединять только аналогичные материалы. Объединение разнородных материалов (например, пластмасс и покрытий) не допускается.
- 3) Объединяемые пробы для испытания должны иметь аналогичную массу, т.е. масса двух объединяемых проб для испытания не должна отличаться более чем на 10 %, а масса каждой из проб для испытания, объединяемых для комплексных испытаний, должна быть в диапазоне от 100 мг до 500 мг.

D.3 Порядок проведения испытаний

Порядок проведения испытаний, описанный в [Разделе 8](#) данного документа, также допускается применять для комплексных испытаний.

D.4 Расчет

Среднюю массовую долю целевого фталата в составной пробе для испытания (w_{avg}) и максимальную массовую долю целевого фталата в отдельной пробе для испытания (w_{max}) можно рассчитать по [Формуле \(D.1\)](#) и [Формуле \(D.2\)](#), соответственно, независимо от того, используется градуировка ES или IS, или нет.

$$w_{avg} = C \times \frac{V}{m_{tot}} \times D \times \frac{1}{10\,000} \quad (D.1)$$

$$w_{max} = C \times \frac{V}{m_{min}} \times D \times \frac{1}{10\,000} \quad (D.2)$$

где

- w_{avg} средняя массовая доля целевого фталата в составной пробе для испытания, в %;
- w_{max} максимальная массовая доля целевого фталата в отдельных пробах для испытания, в %;
- C концентрация целевого фталата в растворе составной пробы для испытания, в мг/л;
- V объем конечного раствора, в мл;
- m_{tot} общая масса составной пробы для испытания, в г;
- m_{min} минимальная масса отдельных проб для испытания, в г;
- D коэффициент разбавления.

ПРИМЕЧАНИЕ Расчет w_{max} основан на допущениях наихудшего сценария, при котором весь фталат выходит из пробы для испытания с минимальной массой.

D.5 Решение по последующей корректировке

После расчета средней массовой доли целевого фталата в составной пробе для испытания (w_{avg}) и максимальной массовой доли целевого фталата в отдельных пробах для испытания (w_{max}) выполняют последующую корректировку в соответствии с полученными результатами. Принимая во внимание последующую корректировку по составной пробе для испытания, необходимо, чтобы для учета погрешности комплексного испытания применялся достаточный «коэффициент запаса», чтобы обеспечить надлежащую идентификацию несоответствующих материалов.

Последующую корректировку вычисляют по [Формуле \(D.3\)](#):

$$L_{act} = L \times F \tag{D.3}$$

где

- L_{act} предел корректировки, в %;
- L нормативный предел, в %;
- F коэффициент запаса, от 0 до 100 %.

ПРИМЕЧАНИЕ Если $w_{max} < L_{act}$, то корректировка не требуется. Если $w_{max} \geq L_{act}$, требуется последующая корректировка, в том числе отдельные испытания.

Принимая во внимание, что возможности испытания и погрешность между различными лабораториями и испытуемым материалом являются переменными, лаборатория должна выбрать наиболее подходящий коэффициент запаса на основе собственного опыта и накопленных данных за прошлые периоды. На основании практического опыта испытаний фталатов рекомендуется применять коэффициент запаса 60 %.

D.6 Протокол испытаний

Помимо информации, перечисленной в [Разделе 12](#), в протоколе испытаний указывают следующее:

- 1) ссылка на используемую составную пробу для испытания;
- 2) средний результат испытаний по отдельному фталату в составной пробе для испытания (на основе общей массы), в %;
- 3) максимальные результаты испытаний по отдельному фталату в составной пробе для испытания (на основе наименьшей массы), в %.

D.7 Пример

Предположим, что составная проба для испытания получена путем физического смешивания трех проб для испытания пластмассы ПВХ, которые обозначены как А, В и С. Масса А, В и С составляет 0,305 4 г, 0,312 5 г и 0,325 0 г, соответственно, и конечный объем для экстракционного раствора составной пробы для испытания составляет 25 мл. Результатом испытаний для ДЕНР в извлеченном растворе составной пробы для испытания будет 5,90 мг/л.

[Формула \(D.1\)](#) используется для расчета средней массовой доли целевого фталата в составной пробе для испытания (см. [Формулу \(D.4\)](#)):

$$w_{\text{avg}} = \frac{5,90 \times 25}{0,3054 + 0,3125 + 0,3250} \times \frac{1}{10000} = 0,0156 \% \quad (\text{D.4})$$

[Формула \(D.2\)](#) используется для расчета максимальной массовой доли целевого фталата в отдельных пробах для испытания (см. [Формулу \(D.5\)](#)):

$$w_{\text{max}} = \frac{5,90 \times 25}{0,3054} \times \frac{1}{10000} = 0,0483 \% \quad (\text{D.5})$$

Если нормативный предел для ДЕНР составляет 0,1 %, и за коэффициент запаса принято 60 %, то максимальное содержание ДЕНР в одной из проб для испытания (0,048 3 %) меньше предела корректировки $0,1 \% \times 0,6 = 0,06 \%$. Последующая корректировка не требуется, и результаты испытаний протоколируют, как показано в [Таблице D.1](#).

Таблица D.1 — Протокол комплексного испытания

Составная проба для испытания №	Объект испытаний	Нормативный предел %	Предел корректировки ^a %	w_{avg} %	w_{max} %	Вывод
1. ПВХ А/ПВХ В/ПВХ С	ДЕНР	0,1	0,06	0,015 6	0,048 3	Удовл.
^a Предел корректировки рассчитывается с коэффициентом запаса 60 %.						

Если нормативный предел для ДЕНР составляет 0,05 %, и за коэффициент запаса принято 60 %, то максимальное содержание ДЕНР в одной из проб для испытания (0,048 3 %) выше предела корректировки $0,05 \% \times 0,6 = 0,03 \%$. Требуется испытание каждой отдельной пробы для испытания, и результаты испытаний протоколируют, как показано в [Таблице D.2](#).

Таблица D.1 — Протокол комплексного испытания

Составная проба для испытания №	Объект испытаний	Нормативный предел %	Предел корректировки ^a %	w_{avg} %	w_{max} %	Вывод
1. ПВХ А/ПВХ В/ПВХ С	ДЕНР	0,05	0,03	0,015 6	0,048 3	Отдельное испытание
^a Предел корректировки рассчитывается с коэффициентом запаса 60 %.						

Приложение Е (нормативное)

Проверка работоспособности ультразвуковой ванны

Е.1 Общие сведения

Не все ультразвуковые ванны подходят для экстракции фталатов в игрушках и изделиях для детей. Подходящую ванну выбирают, как описано в [6.13](#), и периодически проверяют работоспособность ультразвуковой ванны. В данном приложении описан порядок проверки работоспособности.

Е.2 Принцип

Ультразвуковой преобразователь создает волны сжатия в жидкости резервуара, которые «разрывают» жидкость, оставляя после себя много миллионов микроскопических «пустот» или «частичных вакуумных пузырьков» (кавитация). Эти пузырьки разрушаются с огромной (механической) энергией, которая разбивает материалы в жидкости на части. В данном методе ультразвуковые волны воздействуют на алюминиевую фольгу, чтобы образовались маленькие перфорированные отверстия. Интенсивность ультразвуковой ванны связана со степенью перфорации алюминиевой фольги. Проверку работоспособности ультразвуковой ванны выполняют посредством расчета степени перфорации алюминиевой фольги во время ультразвукового процесса, а не за счет измерения силы звука.

Е.3 Аппаратура

Е.3.1 Алюминиевая фольга

Алюминий чистотой не менее 85 %, толщиной $(0,020 \pm 0,001)$ мм, прочностью на разрыв (185 ± 10) кПа.

Толщину алюминиевой фольги определяют с помощью прибора, пригодного для измерения толщины в соответствии с ISO 8124-1:2018, 5.10. толщину листа измеряют в 10 равноудаленных точках по диагонали.

Прочность на разрыв алюминиевой фольги определяют с помощью прибора, пригодного для измерения прочности на разрыв в соответствии с ISO 2758.

Е.4 Порядок проведения испытаний

- 1) Кусок алюминиевой фольги раскладывают на ультразвуковой корзине ([6.14](#)) и разглаживают ее, чтобы удалить складки.
- 2) Корзину помещают в ультразвуковую ванну, убедившись, что ее нижняя сторона находится на высоте от 30 мм до 50 мм над дном ванны, затем заполняют ультразвуковую ванну водой до полного погружения алюминиевой фольги. Аккуратно нажимают на алюминиевую фольгу, чтобы удалить воздух из под фольги, если это необходимо (см. [Рисунок Е.1](#) и [Рисунок Е.2](#)), затем включают ультразвуковую ванну на 4 минуты.
- 3) Во время проверки работоспособности ультразвуковой ванны алюминиевую фольгу сохраняют гладкой и фиксируют на корзине.
- 4) Алюминиевую фольгу вынимают и проверяют перфорированные отверстия в ней.
- 5) Если в алюминиевой фольге можно увидеть перфорированные отверстия, это является признаком интенсивности ультразвука в таком положении. Чем больше отверстие, тем выше интенсивность ультразвука.

- 6) Рассчитывают степень перфорации фольги. Краевая зона считается непригодной. Пригодный участок отстоит от четырех краев ультразвуковой ванны не менее чем на 25 мм и менее 50 мм. Разделяют пригодный участок на квадраты 50 мм × 50 мм. Проверяют квадраты один за другим. Квадрат с одним или несколькими отверстиями больше 5 мм × 5 мм считается пригодным. Количество пригодных квадратов делят на общее количество квадратов, чтобы получить степень перфорации. Если степень перфорации превышает 67 %, можно сделать вывод, что ультразвуковая ванна обладает достаточной ультразвуковой интенсивностью и может использоваться для экстракции. Смотри пример на [Рисунке Е.4](#).

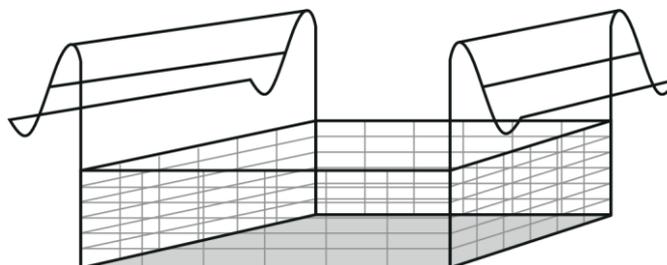


Рисунок Е.1 — Корзина, покрытая алюминиевой фольгой

Размеры указаны в миллиметрах

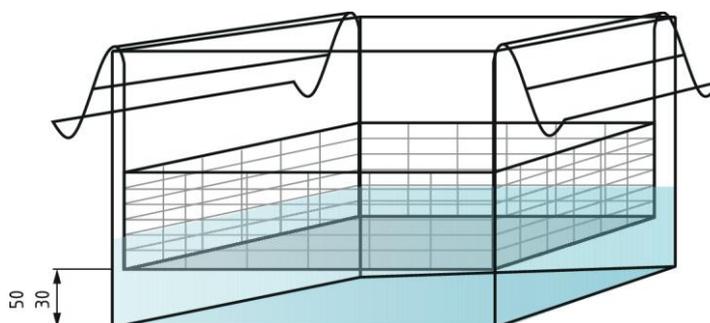


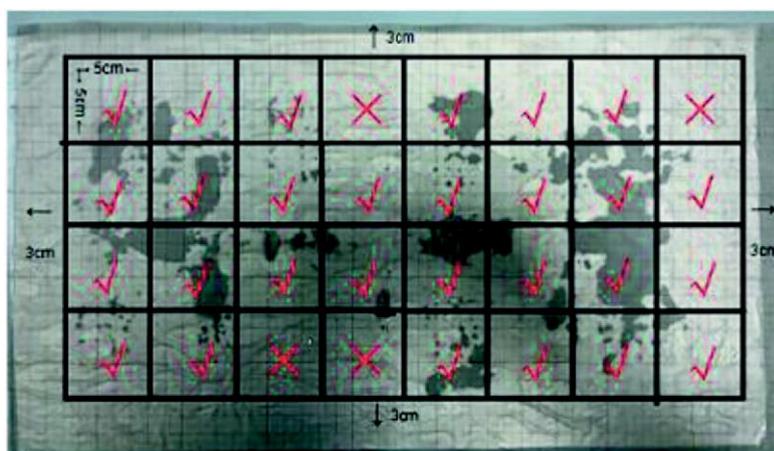
Рисунок Е.2 — Ультразвуковая ванна, наполненная водой с алюминиевой фольгой, покрывающей корзину

Е.5 Пример

Размеры корзины для ультразвуковой ванны на [Рисунке Е.3](#) составляют 460 мм × 260 мм. Исключая 30 мм с каждой стороны, эффективная площадь для оценки ультразвуковой интенсивности составляет 400 мм × 200 мм. В фольге имеется 32 (8 × 4) квадрата размером 50 мм × 50 мм для проверки отверстий. На [Рисунке Е.4](#) обнаружено 28 пригодных квадратов. Поэтому степень перфорации рассчитывается как 87,5 % (28/32), что указывает на возможность использования ультразвуковой ванны для экстракции.



Рисунок Е.3 — Алюминиевая фольга после проверки работоспособности ультразвуковой ванны



Обозначения

- ✓ пригодный квадрат
- × непригодный квадрат

Рисунок Е.4 — Проверка алюминиевой фольги на наличие пригодных квадратов

Приложение F (информативное)

Пример параметров GC-MS

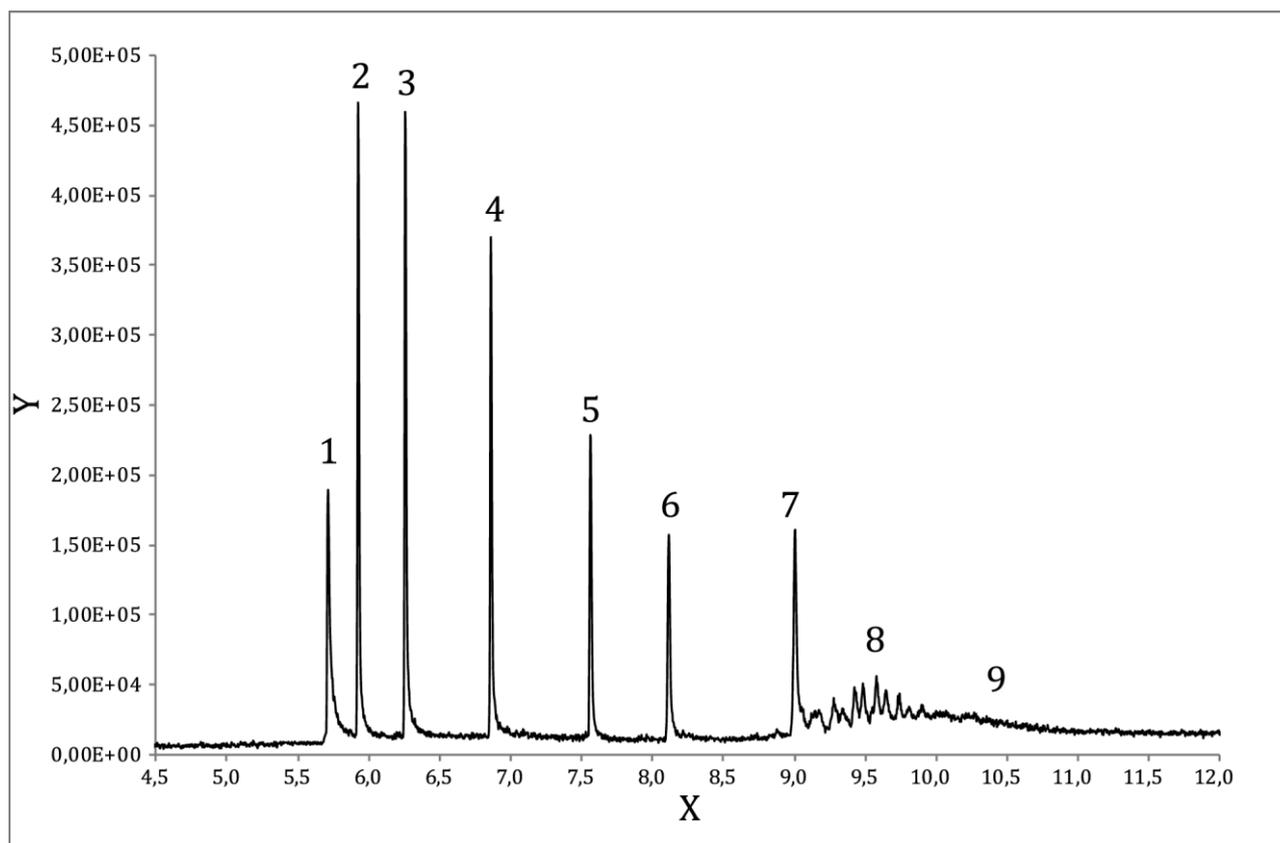
В связи с различиями приборов в разных лабораториях невозможно предоставить универсально применимые инструкции для хроматографического анализа. Следующие параметры были испытаны и успешно используются. Время удерживания и определяющие ионы фталатов указаны в [Таблице F.1](#), а хроматограммы показаны на [Рисунках F.1 - F.4](#).

- a) Колонка: капиллярная колонка DB-5MS размером 30 м × 0,25 мм (внутренний диаметр) × 0,25 мкм (толщина пленки).
- b) Программа температурного режима термостата: $80^{\circ}\text{C} \xrightarrow[0\text{ min}]{30^{\circ}\text{C/min}} 290^{\circ}\text{C} \xrightarrow[1\text{ min}]{5^{\circ}\text{C/min}} 300^{\circ}\text{C} \xrightarrow[3\text{ min}]{} 300^{\circ}\text{C}$
- c) Газ-носитель: гелий, 1 мл/мин, постоянный расход.
- d) Температура инжектора: 280 °C.
- e) Подача: 1,0 мкл, отношение деления потока 10:1.
- f) Температура транспортной линии: 300 °C.
- g) Метод ионизации: электронная ионизация (EI), 70 эВ; температура источника ионов: 230 °C.
- h) Масс-фильтр: квадрупольный сепаратор ионов по массе.
- i) Определение: идентификация в режиме полного сканирования (m/z = от 50 до 500), количественный анализ одновременно в режиме контроля заданных ионов (SIM), смотри [Таблицу F.1](#) и [Рисунок F.1](#), [Рисунок F.2](#), [Рисунок F.3](#), и [Рисунок F.4](#).

Таблица F.1 — Время удерживания и определяющие ионы для химических реагентов

№	Химические реагенты	Время удерживания не менее	Определяющие ионы m/z	Относительная интенсивность
—	BB(IS)	5,7	<u>105</u> , 91, 212, 194	100:46:17:09
1	DIBP	5,9	<u>149</u> , 150, 223, 205	100:10:10:05
2	DBP	6,3	<u>149</u> , 150, 223, 205	100:09:05:04
—	DAP(IS)	6,9	<u>149</u> , 150, 237, 219	100:10:06:03
3	BBP	7,6	<u>149</u> , 091, 206, 238	100:72:23:03
4	DEHP	8,1	<u>149</u> , 167, 279, 150	100:50:32:10
5	DNOP	9,0	149, <u>279</u> , 150, 261	100:18:10:03
6	DINP	8,6 - 10,4	149, 127, <u>293</u> , 167	100:14:09:06
7	DIDP	8,8 - 11,4	149, <u>141</u> , <u>307</u> , 150	100:21:16:10

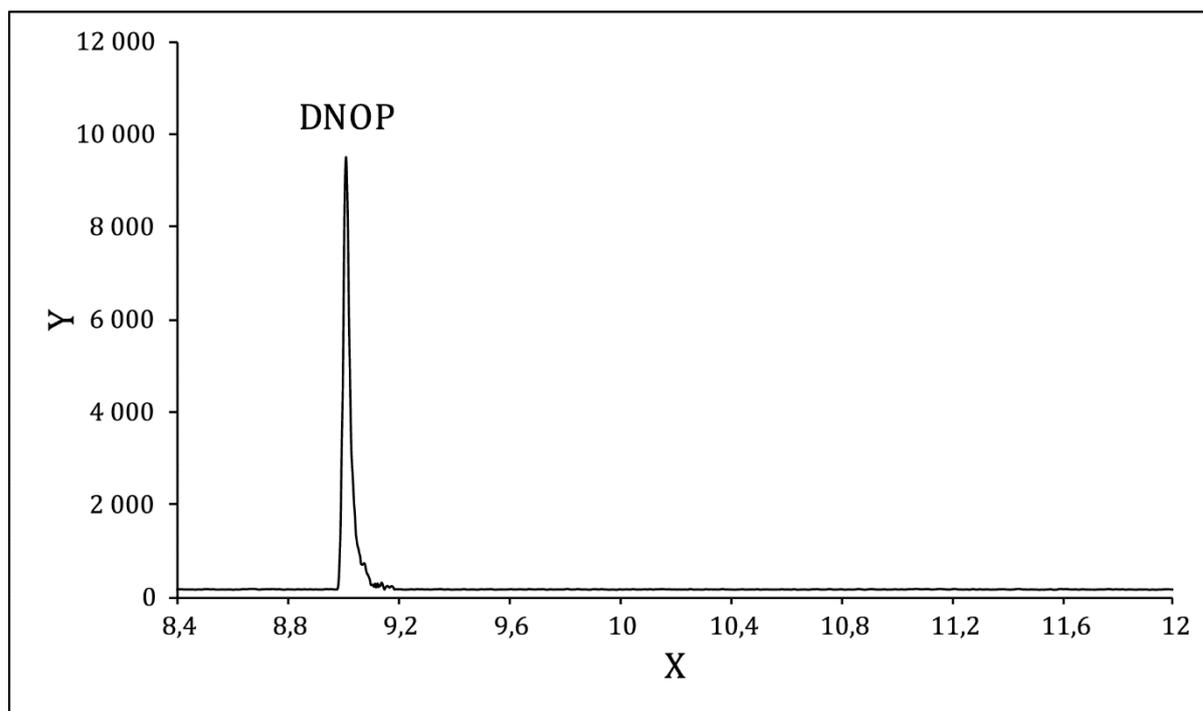
Обозначения
Подчеркивание: первые определяющие ионы
Курсив: вторые определяющие ионы



Обозначения

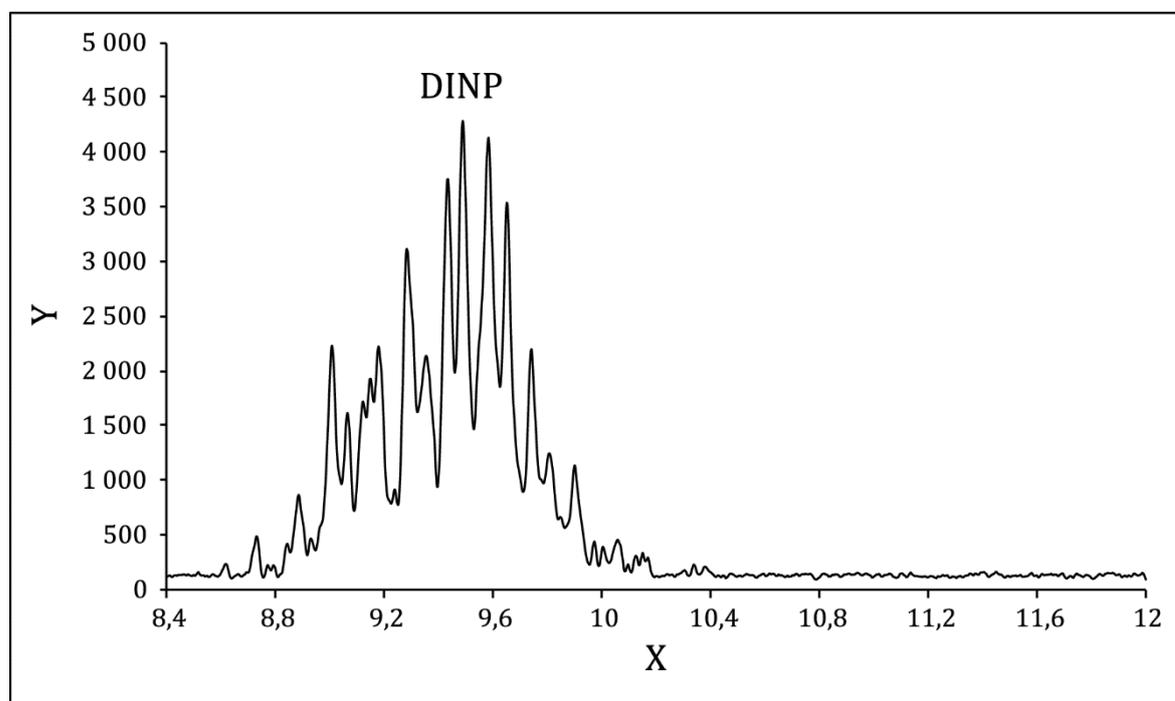
- 1 BB
- 2 DIBP
- 3 DBP
- 4 DAP
- 5 BBP
- 6 DEHP
- 7 DNOP
- 8 DINP
- 9 DIDP
- X ионный ток
- Y время, мин

Рисунок F.1 — Общая ионная хроматограмма (BB, DIBP, DBP, DAP, BBP, DEHP, DNOP 10 мг/л, DINP, DIDP 50 мг/л)

**Обозначения**

X ионный ток

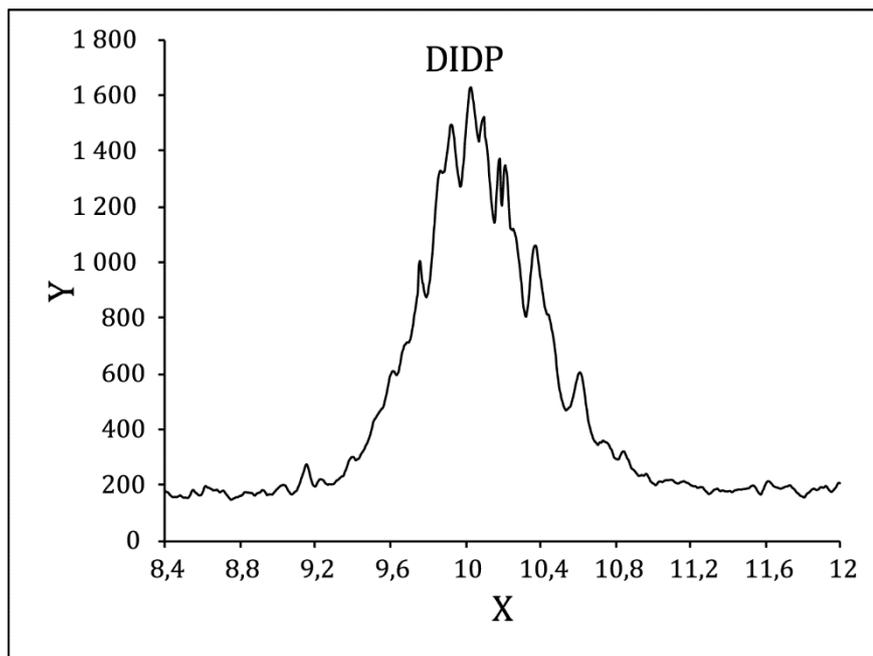
Y время, мин

Рисунок F.2 — Экстракционная ионная хроматограмма DNOP ($m/z = 279$)**Обозначения**

X ионный ток

Y время, мин

Рисунок F.3 — Экстракционная ионная хроматограмма DINP ($m/z = 293$)



Обозначения

X ионный ток

Y время, мин

Рисунок F.4 — Экстракционная ионная хроматограмма DIDP ($m/z = 307$)

Приложение G (информативное)

Предпосылки и обоснование

G.1 Введение

Пластмассы, такие как поливинилхлорид (ПВХ), широко используются в игрушках и изделиях для детей. Во время производства ПВХ для повышения пластичности могут добавляться смягчители, такие как сложные эфиры фталевой кислоты. Из-за растущей, начиная с 1999 года, озабоченности по поводу потенциального гормонального воздействия фталатов на женские гормоны и с эстрогенами окружающей среды, которые могут накапливаться в организмах по ходу пищевой цепи, некоторые страны и регионы начали устанавливать правила применения некоторых эфиров фталевой кислоты. Таким образом, было разработано несколько методов испытаний на содержание фталатов для соответствия требованиям таких правил. Однако эти методы довольно сильно отличаются друг от друга.

В отсутствие универсального стандарта для определения сложных эфиров фталевой кислоты в игрушках и изделиях для детей, где фталаты присутствуют в материалах, отличных от ПВХ (например, пластмассы ПУ, текстильные изделия, лакокрасочные покрытия), данный документ устанавливает метод определения фталатов, который охватывает большинство таких материалов.

G.2 Другие фталаты в игрушках и изделиях для детей

Данный документ, при условии положительного результата надлежащей проверки, может применяться к игрушкам и изделиям для детей, содержащим эфиры фталевой кислоты, отличные от DIBP, DBP, BBP, DNOP, DEHP, DINP и DIDP. Также важно отметить, что в некоторых странах/регионах могут быть введены дополнительные нормы по содержанию фталатов.

G.3 Подготовка пробы, методы экстракции и определения

При отборе проб, в качестве варианта пробу допускается размалывать или измельчать до порошка, но при этом следует избегать взаимного воздействия и загрязнения.

Для извлечения фталатов из игрушек и изделий для детей можно использовать несколько методов экстракции, таких как экстракция Сокслета, жидкостная экстракция, экстракция с помощью микроволн или ультразвуковая экстракция. Экстракция Сокслета является традиционным методом, который наиболее часто используется для извлечения органических веществ из проб, и установка для испытаний выпускается серийно. Жидкостный экстрактор, используемый в данном методе, является модификацией классического экстрактора Сокслета, обеспечивающей более простой и быстрый подход к экстракции пробы. Эти два метода экстракции фталата доказали свою эффективность. Могут использоваться и альтернативные методы экстракции при условии, что их эффективность доказана как сопоставимая с методикой, описанной в настоящем документе.

Альтернативный метод ультразвуковой экстракции допускается применять в соответствии с описанием в разделе [8.2.4](#).

Также допускается использовать некоторые другие приборные методы определения содержания фталатов, такие как LC-MS, если такие альтернативные методы прошли валидацию и обеспечивают сопоставимые результаты.

G.4 Градуировка ES и IS

Для градуировки можно использовать либо ES, либо IS. Как правило, градуировка IS для анализа GC-MS дает воспроизводимые результаты с большей точностью, но удлиняет порядок работы. Однако в некоторых случаях вещества, присутствующие в пробе, могут мешать IS. Градуировка ES для анализа

GC-MS относительно проста, но следует уделять особое внимание поддержанию стабильности параметров GC-MS между анализами градуировочных растворов и растворов для испытаний.

Лаборатории могут выбирать наиболее подходящий метод градуировки в соответствии со своей передовой методикой. Если используется градуировка ES, лаборатория должна обеспечить и доказать стабильность параметров прибора между испытаниями градуировочных растворов и растворов для испытаний. Градуировочный раствор и раствор для испытаний должны, насколько это возможно, вводиться попеременно в одном и том же состоянии и в одно и то же время, чтобы устранить нестабильность GC-MS. При использовании градуировки IS вещество, используемое в качестве внутреннего стандарта, не должно присутствовать в пробе для испытания. В противном случае следует использовать другое вещество, используемое в качестве внутреннего стандарта или изотопно-меченные фталаты, чтобы избежать погрешности.

G.5 Материалы, которые могут содержать фталаты

Фталаты могут содержаться, например, в пластмассах, текстильных изделиях, покрытиях или лакокрасочных изделиях в игрушках и изделиях для детей. Обладая свойствами смягчителей, фталаты часто содержатся в ПВХ, а также в других пластмассах, включая поливинилацетат (ПВА), поливинилиденхлорид (ПВДХ) и полиуретан (ПУ). ПВХ используется в игрушках, изделиях для детей и многих других потребительских товарах в виде изоляции проводов и кабелей. Фталаты также могут использоваться в качестве растворителей и/или пластификаторов в красках, чернилах, клеях, герметиках, освежителях воздуха и ароматизированных продуктах, однако с большей вероятностью применяются, если готовое изделие является гибким, например, печатный рисунок на одежде, или в красках, клеях или герметиках на гибких субстратах.

Некоторые пластмассы, такие как полиэтилен и полипропилен, обычно не содержат пластификаторов, однако поверхностные покрытия и клеи на них могут содержать фталаты. Даже при том, что некоторые пластмассы не нуждаются в пластификаторах, фталаты все равно добавляют, что означает, что они могут содержаться в некоторых эластомерах или синтетических каучуках. Ожидается, что большинство натуральных и синтетических волокон и текстильных изделий не содержат фталатов, однако они могут содержаться в печатных рисунках, покрытиях, поверхностных покрытиях и эластичных компонентах.

Примеры материалов, которые могут содержать фталаты:

- ПВХ и родственные полимеры, например, ПВДХ и ПВА;
- мягкие или гибкие пластмассы, кроме полиолефинов;
- мягкая или гибкая резина, кроме силиконовой резины и натурального латекса;
- поролон или пенопласт, например, ПУ;
- поверхностные покрытия, нескользящие покрытия, отделочные материалы, наклейки и печатные рисунки;
- эластичные материалы в одежде, например, ночном белье;
- клеи и герметики;
- электрическая изоляция;
- текстильные материалы с нанесенным поверхностным покрытием, декоративные вставки на основе клея или винила.

Примеры чистых и новых материалов, которые, как правило, не содержат фталаты:

- металл без обработки поверхности;
- натуральная древесина, за исключением покрытий и клеев, добавляемых в древесину;

- текстильные изделия из натуральных волокон, таких как хлопок или шерсть, за исключением декоративных деталей с принтом, водостойких покрытий или других обработанных поверхностей, покрытий на спине и эластичных материалов (особенно ночного белья);
- текстильные изделия из обычных синтетических волокон, таких как полиэстер, акрил и нейлон, за исключением декоративных деталей с принтом, водостойких покрытий или других видов обработанных поверхностей, а также эластичных материалов, за исключением текстильных изделий, содержащих ПВХ или родственные полимеры;
- полиэтилен и полипропилен (полиолефины);
- силиконовая резина и натуральный латекс;
- минеральные изделия, такие как игровой песок, стекло и хрусталь.

Вся информация, представленная выше, может быть использована для определения того, какие материалы в игрушках и изделиях для детей подлежат испытаниям, а какие нет.

Библиография

- [1] ISO 5725-1:1994, *Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения*
- [2] ISO 5725-2:1994, *Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения*
- [3] ISO 8124-3:2010, *Безопасность игрушек. Часть 3. Миграция некоторых элементов*
- [4] ISO 8124-3:2010/Amd.1:2014, *Безопасность игрушек. Часть 3. Миграция некоторых элементов. Изменение 1*
- [5] ISO 14389:2014, *Текстиль. Определение содержания фталатов. Метод с применением тетрагидрофурана*
- [6] GB/T 22048-2015, *Определение содержания отдельных фталатов в игрушках и изделиях для детей, Китай*
- [7] EN 71-10:2005, *Безопасность игрушек. Часть 10. Органические химические соединения. Подготовка и извлечение испытательных образцов*
- [8] EN 14372:2004, *Изделия для детей новорожденных и ясельного возраста. Столовые приборы и посуда. Требования безопасности и испытания*
- [9] Директива Совета ЕС 2002/657/ЕС от 12 августа 2002 г., *о проведении аналитических методов и толковании результатов*
- [10] CPSC-CH-C1001-09.3, *Стандартная рабочая процедура по определению содержания фталатов, США*
- [11] ASTM F963-11, *Стандартные технические условия для обеспечения безопасности игрушек, США*
- [12] Product Safety laboratory. Книга 5 — Лабораторные методики и процедуры. Часть В: Раздел по методам испытаний. Метод С-34, *Определение содержания фталатов в потребительских товарах из поливинилхлорида, Канада*
- [13] ST. 2016, *Стандарт по безопасности игрушек. Часть 3. Химические свойства, Япония*
- [14] *Руководящие указания по валидации аналитических методов для активных компонентов, сельскохозяйственной и ветеринарной химической продукции, Австралийское управление по пестицидам и ветеринарным средствам, октябрь 2004 г.*
- [15] Метод EPA 3550C-2007, *Ультразвуковая экстракция, США*
- [16] AfPS GS. 2014:01 PAK, *Испытания и оценка полициклических ароматических углеводов (ПАУ) в процессе присвоения знака GS, Германия*
- [17] ZB Chen, LN Huang, LZ Yi, et al. Aluminum Foil Lattice Method for Characterizing Performance of Bath-Type Ultrasonic-Assisted Extraction Equipment, *Journal of AOAC International*. Published online, DOI: <https://doi.org/10.5740/jaoacint.18-0139></unknown>

