



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
ИСО 8124-6—
202
(проект,
первая редакция)

БЕЗОПАСНОСТЬ ИГРУШЕК
Часть 6
Определение содержания некоторых фталатов
в игрушках и изделиях для детей

(ISO 8124-6:2018, IDT)

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Российский научно-технический центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия» (ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии документа, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 181 «Игрушки и товары для детей»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от _____ № _____

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 8124-6:2018 «Безопасность игрушек. Часть 6. Определение содержания некоторых фталатов в игрушках и изделиях для детей» (ISO 8124-6:2018 «Safety of toys — Part 6: Certain phthalate esters in toys and children's products», IDT).

Международный стандарт разработан Техническим комитетом ISO/TC 181 «Безопасность игрушек».

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 Некоторые элементы настоящего стандарта могут являться объектами патентных прав

Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок – в

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru)

© ISO, 2018 – Все права сохраняются

© Стандартиформ, оформление, 2020

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1	Область применения.....
2	Нормативные ссылки.....
3	Термины и определения.....
4	Принцип.....
5	Реактивы.....
6	Установка для испытаний.....
7	Выбор навески.....
8	Порядок испытаний.....
8.1	Взвешивание пробы.....
8.2	Экстракция.....
8.2.1	Методы экстракции.....
8.2.2	Метод А.....
8.2.3	Метод В.....
8.2.4	Метод С.....
8.3	Раствор пробы для анализа.....
8.3.1	Общие положения.....
8.3.2	Количественный анализ посредством калибровки сторонним эталоном (ES).....
8.3.3	Количественный анализ посредством калибровки внутренним эталоном (IS).....
8.4	Определение.....
8.4.1	Параметры ГХ-МС.....
8.4.2	Идентификация.....
8.4.3	Калибровка.....
9	Расчет.....
9.1	Расчет по стороннему эталону (ES).....
9.2	Расчет по внутреннему эталону (IS).....
10	Контроль качества
10.1	Нижняя граница определяемых концентраций (LOQ).....
10.2	Слепая проба.....
10.3	Извлечение.....

10.4	Контрольная тарировка.....
11	Точность.....
12	Протокол испытаний.....
	Приложение А (обязательное) Эфиры фталевой кислоты.....
	Приложение В (справочное) Точность метода.....
	Приложение С (справочное) Экстрактор Сокслета и сольвентный экстрактор
	Приложение D (справочное) Комплексное испытание.....
	Приложение Е (обязательное) Проверка работоспособности ультразвуковой ванны
	Приложение F (справочное) Пример параметров ГХ-МС.....
	Приложение G (справочное) Предпосылки и обоснование.....
	Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным и межгосударственным стандартам...
	Библиография.....

Введение

Настоящий стандарт в значительной степени основан на китайском национальном стандарте GB/T 22048-2008. Также использованы соответствующие стандарты некоторых стран и регионов.

Настоящий стандарт не устанавливает пределы содержания сложных эфиров фталевой кислоты. Он предназначен для использования в качестве стандартного метода при оценке соответствия. В связи с этим пользователю настоящего стандарта 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 настоящий стандарт, область применения которого охватывает различные материалы, распространяется на игрушки и изделия для детей.

Приложение А и приложение Е являются обязательными, а приложение В, приложение С, приложение D, приложение F и приложение G – справочными. Тем не менее, они имеют решающее значение и способствуют надлежащему толкованию настоящего стандарта.

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

Дата введения – 202 – –

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Лица, использующие настоящий стандарт, должны быть знакомы с обычной лабораторной практикой. Настоящий стандарт не ставит целью решение всех связанных с его использованием проблем безопасности, если такие имеют место. Пользователь несет ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и охраны труда.

ВАЖНО — Совершенно необходимо, чтобы испытания в соответствии с данным стандартом проводились надлежащим образом подготовленным персоналом.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения диизобутилфталата (DIBP), дибутилфталата (DBP), бутилбензилфталата (BBP), ди-(2-этилгексил)фталата (DEHP), ди-*n*-октилфталата (DNOP), диизононилфталата (DINP) и диизодецилфталата (DIDP) (см. приложения А) в игрушках и изделиях для детей.

Настоящий стандарт распространяется на игрушки и изделия для детей, изготовленные из пластмасс, текстильных изделий, с использованием покрытий и жидких веществ. Настоящий стандарт разработан для поливинилхлоридных (ПВХ) пластмасс, полиуретановых (ПУ) пластмасс и некоторых типичных лакокрасочных покрытий (см. приложение В). Он также может быть использован для других эфиров фталевой кислоты и других материалов изделий при положительных результатах его надлежащей проверки на применимость и надежность для этих целей.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие международные стандарты [для датированной ссылки применяют только указанное издание стандарта, для недатированной – последнее издание (включая все изменения к нему)]:

ISO 2758, Paper — Determination of bursting strength (Бумага. Определение сопротивления продавливанию)

ISO 8124-1:2018, Safety of toys — Part 1: Safety aspects related to mechanical and physical properties (Безопасность игрушек. Часть 1. Аспекты безопасности, относящиеся к механическим и физическим свойствам)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 лабораторный образец (laboratory sample): Игрушка или изделие для детей в том виде, в котором представлена на рынке или предназначена для продажи.

3.2 основной материал (base material): Материал, на который могут быть наштампованы или нанесены покрытия.

[Источник: [3], 3.1]

3.3 покрытие (coating): Все слои материала, наштампованные или нанесенные на основной материал игрушки или изделия для детей, включая краски, лаки, глазурь, чернила, полимеры или другие аналогичные вещества [независимо от того, каким образом они были нанесены], которые можно удалить с помощью соскабливания острым лезвием.

[Источник: [3], 3.2, измененный — «игрушка» заменен на «игрушка и изделие для детей»]

3.4 соскабливание (scraping): Механический процесс удаления покрытий до основного материала.

[Источник: [3], 3.6]

3.5 навеска (test portion): Часть однородного материала, взятого из соответствующей части лабораторного образца для испытания.

3.6 составная навеска (composite test portion): Смешанная навеска, полученная физическим перемешиванием нескольких навесок однородных материалов.

Примечание — Данный термин не относится к смешиванию разнородных материалов [например, получение составной навески текстильных изделий и лакокрасочных покрытий не допускается].

3.7 комплексное испытание (composite test): Испытание, выполняемое на составной навеске.

3.8 нижняя граница определяемых концентраций, LOQ (limit of quantification): Наименьшее количество исследуемого вещества в пробе, которое можно количественно определить с установленной точностью в указанных лабораторных условиях.

3.9 слепая проба (method blank): Аликвота растворителей, которую в точности обрабатывают как пробу, подвергая воздействию лабораторной посуды, установки и условий, используемых для конкретного испытания, но без добавления пробы.

Примечание — Данные слепой пробы используют для оценки примесей от окружающей среды в лаборатории.

4 Принцип

Навеску игрушки или изделие для детей извлекают с помощью экстрактора Сокслета, сольвентного экстрактора (см. приложение С) или ультразвуковой ванны с дихлорметаном. Фталаты в экстракте определяют качественно и количественно с применением газовой хромато-масс-спектрометрии [ГХ-МС (GC-MS)].

5 Реактивы

5.1 Дихлорметан, CAS № 75-09-2, не хуже х.ч.а., не содержащий эфиров фталевой кислоты.

5.2 Эталонные вещества фталатов, DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP и DIDP (см. приложение А), чистотой не менее 95 %.

5.3 Основной раствор, 100 мг/дм³ DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP (каждого) и 500 мг/дм³ DINP, DIDP (каждого) в дихлорметане (см. 5.1).

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

5.4 Сторонние эталонные (ES) калибровочные растворы

Набор эталонных калибровочных растворов (не менее пяти равнопромежуточных калибровок в диапазоне от 0,4 до 10 мг/дм³ для DIBP, DBP, BBP, DEHP и DNOP, от 2 до 50 мг/дм³ для DINP и DIDP) готовят за счет переноса от 0,2 до 5 см³ основного раствора (см. 5.3) в мерную колбу вместимостью 50 см³ и добавления дихлорметана до отметки.

Эталонные калибровочные 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 Внутренние эталонные (IS) калибровочные растворы

5.5.1 Внутренние эталонные вещества

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

Внутренние эталонные вещества не должны присутствовать в основном составе навески. Другие соединения, такие как изотопно-меченые фталаты, допускается использовать в качестве альтернативных внутренних эталонных веществ.

5.5.2 Внутренний основной раствор, 250 мг/дм³ BB, DAP или других в дихлорметане.

Внутренние эталонные растворы 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 Внутренние эталонные калибровочные растворы

Набор эталонных калибровочных растворов (не менее пяти равнопромежуточных калибровок в диапазоне от 0,4 до 10 мг/дм³ для DIBP, DBP, BBP, DEHP и DNOP, от 2 до 50 мг/дм³ для DINP и DIDP) готовят за счет переноса от 0,2 до 5 см³ основного раствора (см. 5.3) в мерную колбу вместимостью 50 см³ и добавления 2 см³ внутреннего эталонного основного раствора (см. 5.5.2) перед добавлением дихлорметана до отметки. В каждом эталонном калибровочном растворе содержится 10 мг/дм³ IS.

Внутренние эталонные калибровочные 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 Установка для испытаний

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 анализа, а лабораторную посуду и оборудование следует тщательно мыть перед использованием.

6.1 Обычная лабораторная посуда.

6.2 Прибор газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), с капиллярной колонкой, соединенной с масс-спектрометрическим детектором (электронная ионизация, EI) и используемой для анализа (см. 8.4.1).

6.3 Экстрактор Сокслета (см. рисунок С.1).

6.4 Сольвентный 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), 1000 мг силикагеля/6 см³ колбы, или аналог.

6.10 Мерные колбы номинальной вместимостью 5; 10; 25; 50 и 100 см³.

6.11 Капельные склянки номинальной вместимостью 0,5; 1; 2; 5 и 10 см³.

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).

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

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 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 для предотвращения испарения дихлорметана при ультразвуковой экстракции.

6.16 Центрифуга, пригодная к центробежной обработке при $(5000 \pm 500) g^1$.

7 Выбор навески

Для материалов в твердой форме используют скальпель или другой подходящий режущий инструмент для разрезания представительной части лабораторного образца на маленькие кусочки. Каждое из различных покрытий удаляют из лабораторного образца посредством соскабливания. Особое внимание уделяют ограничению до минимума 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 представительной части из лабораторного образца. Следует проявлять особую осторожность для сокращения взаимного загрязнения.

Навеску массой менее 10 мг из единичного лабораторного образца испытывать не допускается.

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

Для скрининга допускается использовать комплексное испытание (см. приложение D).

¹⁾ $g = 9,80665 \text{ м/см}^2$.

8 Порядок испытаний

8.1 Взвешивание пробы

Взвешивают с точностью до 1 мг приблизительно 1 г навески в экстракционной вставке (см. 6.5) или реакционном сосуде (см. 6.15). Если из одного лабораторного образца невозможно получить 1 г навески, отбирают как можно больше из нескольких лабораторных образцов, но масса навески должна составлять не менее 0,1 г.

8.2 Экстракция

8.2.1 Методы экстракции

Описаны три варианта экстракции: метод А (см. 8.2.2), метод В (см. 8.2.3) и метод С (см. 8.2.4). Лаборатории могут выбирать наиболее подходящий по своему усмотрению.

8.2.2 Метод А

Вставку с навеской помещают в экстрактор Сокслета 250 см³ (см. 6.3). Для предотвращения всплытия пробы наверх вставки добавляют хлопковую вату (см. 6.6).

Добавляют 120 см³ дихлорметана (см. 5.1) в колбу вместимостью 250 см³. 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 см³ с помощью подходящего аппарата для выпаривания (см. 6.8), проявляя осторожность с целью предотвращения полного осушения.

При использовании роторного испарителя рекомендуется поддерживать температуру водяной ванны в диапазоне от 40 °С до 50 °С при постоянном давлении в диапазоне от 30 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 навеской помещают в сольвентный экстрактор (см. 6.4). Для предотвращения всплытия пробы наверх вставки добавляют хлопковую вату (см. 6.6).

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

Добавляют 80 см³ дихлорметана (см. 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 см³.

Объем дихлорметана допускается изменять в зависимости от сольвентного 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 см³ дихлорметана в герметичный стеклянный реакционный сосуд (см. 6.15). Сосуд помещают в ультразвуковую ванну с начальной температурой 60 °С на 60 мин.

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

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

8.2.4.2 Для материала в жидкой форме

Добавляют 15 см³ дихлорметана в герметичный стеклянный реакционный сосуд (см. 6.15). Сосуд помещают в ультразвуковую ванну с начальной температурой 60 °С на 60 мин.

8.3 Раствор пробы для анализа

8.3.1 Общие положения

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

Перед процедурой фильтрации, когда экстракт остается мутным, его подвергают центробежной обработке при ускорении до 5000 g (см. 6.16). Если необходимо, раствор очищают с помощью предварительно обработанной гильзы для твердофазной экстракции (см. 6.9), которую предварительно обрабатывают приблизительно

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

10 см³ дихлорметана перед очисткой и отбрасывают сток, трижды споласкивают гильзу 3 см³ дихлорметана и собирают элюат.

Далее представлено описание двух вариантов количественного анализа: калибровка ES (см. 8.3.2) и калибровка IS (см. 8.3.3). Лаборатории могут выбирать наиболее подходящий вариант по своему усмотрению.

8.3.2 Количественный анализ посредством калибровки сторонним эталоном (ES)

8.3.2.1 Метод А и метод В

Экстракт или элюат переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³ и доливают до отметки дихлорметаном для проведения анализа ГХ-МС.

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

8.3.2.2 Метод С

8.3.2.2.1 Материал в твердой форме

Для анализа ГХ-МС используют экстракт или элюат.

8.3.2.2.2 Материал в жидкой форме

Экстракт или элюат переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³ и доливают до отметки дихлорметаном для проведения анализа ГХ-МС.

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

8.3.3 Количественный анализ посредством калибровки внутренним эталоном (IS)

По методу А или методу В экстракт или элюат и 1 см³ основного раствора IS (см. 5.5.2) переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³ и доливают до отметки дихлорметаном. Конечный раствор содержит 10 мг/дм³ IS.

Объем раствора IS и конечного раствора допускается изменять в зависимости от массы и концентрации испытуемого образца. Концентрация IS в конечном растворе должна быть такой, как и в эталонных калибровочных растворах (см. 5.5.3).

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

8.4 Определение

8.4.1 Параметры ГХ-МС

В связи с различиями приборов в разных лабораториях невозможно предоставить универсально применимые инструкции для хроматографического анализа. Следующие общие рабочие параметры ГХ-МС приняты подходящими [пример рабочих параметров приведен в приложении F]:

- a) колонка: капиллярная колонка, неполярная (фенилариленовый полимер, эквивалентный 5 % фенил метилполисилоксану), 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: электронная ионизация (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 относительные интенсивности определяющих ионов раствора для испытаний и эталонного раствора.

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

- a) относительное время удерживания испытуемого образца соответствует времени удерживания калибровочного раствора с допуском $\pm 0,5$ %;
- b) определяющие ионы [см. таблицу F.1 (приложение F)] присутствуют при указанном времени удерживания вещества;
- c) относительная интенсивность определяющих ионов [см. таблицу F.1 (приложение F)] при полном сканировании, выраженная в процентах интенсивности наиболее интенсивного иона, должна соответствовать относительной интенсивности калибровочного эталона 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 Калибровка

8.4.3.1 Общие положения

Далее описаны две возможных методики калибровки: ES (см. 8.4.3.2) и IS (см. 8.4.3.3). Для калибровки можно использовать либо ES, либо IS. Лаборатории могут выбирать наиболее подходящую методику калибровки в соответствии со своей передовой методикой (см. приложение G).

Для любой из методик строят калибровочный график. Готовят не менее пяти равнопромежуточных эталонных калибровочных растворов (см. 5.4 или 5.5.3). Количественный анализ основан на измерении области пика. Коэффициент корреляции (r) каждого калибровочного 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 ГХ-МС отличается для каждой смеси, лаборатория должна выбрать эталонное вещество, которое максимально соответствует изомерному отношению к фталатам в навеске, и указать номер CAS используемого эталонного материала в соответствии с перечислением f) раздела 12.

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 Калибровка сторонним эталоном (ES)

Области пиков целевых определяющих ионов [см. таблицу F.1 (приложение F)] объединяют в хроматограмму с помощью калибровки ES.

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

Для построения калибровочного графика отклик A наносят в зависимости от концентрации C в соответствии с формулой (1)

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

где A – область пика или сумма областей пиков отдельного фталата в калибровочном растворе;

a_1 – наклон калибровочной кривой;

C – концентрация отдельного фталата в калибровочном растворе, мг/дм³;

b_1 – пересечение калибровочной кривой с осью ординат.

8.4.3.3 Калибровка внутренним эталоном (IS)

Области пиков целевых определяющих ионов [см. таблицу F.1 (приложение F)] объединяют в хроматограмму с помощью калибровки IS.

Для построения калибровочного графика отклик A/A_{IS} наносят в зависимости от концентрации C/C_{IS} в соответствии с формулой (2)

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

где A – область пика или сумма областей пиков отдельного фталата в калибровочном растворе;

A_{IS} – область пика IS в калибровочном растворе;

a_2 – наклон калибровочной кривой;

C – концентрация отдельного фталата в калибровочном растворе, мг/дм³;

C_{IS} – концентрация IS в калибровочном растворе, мг/дм³;

b_2 – пересечение калибровочной кривой с осью ординат.

Примечание — Как правило, концентрацию IS (C_{IS}) устанавливают на 1 мг/дм³ для методов IS, при которых концентрация добавленного в навеску IS и концентрации калибровочных растворов до введения являются одинаковыми.

9 Расчет

9.1 Расчет по стороннему эталону (ES)

Массовую долю отдельного фталата в навеске вычисляют 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 навеске, %;

A – область пика или сумма областей пиков отдельного фталата в растворе для испытаний;

b_1 – пересечение калибровочной кривой с осью ординат, полученное из формулы (1);

a_1 – наклон калибровочной кривой, полученный из формулы (1);

V – объем конечного раствора, см³;

m – масса навески, г;

D – коэффициент разведения.

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

Значение отклика испытуемого фталата в калибровочном 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 внутреннему эталону (IS)

Массовую долю отдельного фталата в навеске вычисляют по формуле (4) после использования формулы (2)

$$w_s = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b_2 \right) \times \frac{C_{IS}}{a_2} \times \frac{V}{m} \times D \times \frac{1}{10\,000}, \quad (4)$$

где w_s – концентрация отдельного фталата, обнаруженного в навеске, %;

A – область пика или сумма областей пиков отдельного фталата в растворе для испытаний;

A_{IS} – область пика IS в растворе для испытаний;

b_2 – пересечение калибровочной кривой с осью ординат, полученное из формулы (2);

C_{IS} – концентрация IS в растворе для испытаний, мг/дм³;

a_2 – наклон калибровочной кривой, полученный из формулы (2);

V – объем конечного раствора, см³;

m – масса навески, г;

D – коэффициент разведения.

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

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

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

10 Контроль качества

10.1 Нижняя граница определяемых концентраций (LOQ)

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

LOQ для DINP, DIDP: 0,005 %.

10.2 Слепая проба

Слепую пробу (3.9) готовят для каждой партии проб, следуя порядку в разделе 8 и разделе 9, но без использования пробы. Слепую пробу можно использовать для оценки загрязнения в процессе испытаний, которое должно быть меньше LOQ (см. 10.1).

10.3 Извлечение

Одну обогащенную слепую пробу готовят путем добавления 1 см³ основного раствора (см. 5.3) в слепую 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 Контрольная тарировка

Для подтверждения стабильности ГХ-МС через каждые 20 проб и в конце цикла следует добавлять калибровочный контрольный раствор без экстракции. Отклонение для каждого фталата должно оставаться в пределах 15 % ожидаемого значения.

11 Точность

Точность указана в приложении В к настоящему стандарту.

12 Протокол испытаний

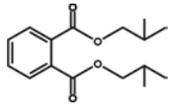
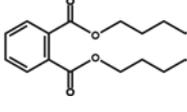
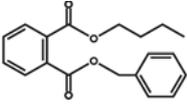
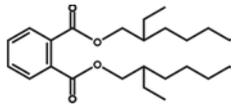
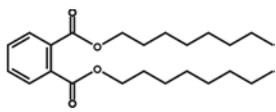
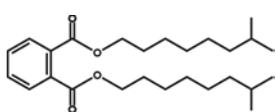
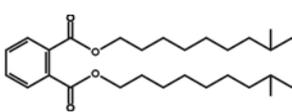
В протоколе испытаний указывают следующую информацию:

- a) ссылку на настоящий стандарт;
- b) полную идентификацию пробы;
- c) ссылку на используемый метод экстракции;
- d) ссылку на используемую методику расчета (ES или IS);
- e) результаты количественного анализа отдельных фталатов, выраженные в процентах (%) по массе;
 - f) № CAS используемого эталонного вещества DINP или DIDP, указанного в таблице A.1 (приложение A);
- g) любые отклонения от указанного порядка испытаний;
- h) любые необычные моменты, наблюдаемые во время испытаний;
- i) дату испытаний.

Приложение А
(обязательное)

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	Бутилбензилфталат (BBP)	85-68-7		C ₁₉ H ₂₀ O ₄
4	Ди-(2-этилгексил)фталат (DEHP)	117-81-7		C ₂₄ H ₃₈ O ₄
5	Ди- <i>n</i> -октилфталат (DNOP)	117-84-0		C ₂₄ H ₃₈ O ₄
6	Диизононилфталат (DINP)	28553-12-0 ^b		C ₂₆ H ₄₂ O ₄
		68515-48-0 ^c		
7	Диизодецилфталат (DIDP)	26761-40-0 ^d		C ₂₈ H ₄₆ O ₄
		68515-49-1 ^e		

^a Структурные формулы DINP и DIDP представляют лишь одно из их изомерных соединений.
^b CAS № 28553-12-0 – смесь эфиров фталевой кислоты с алкиловыми спиртами C9.
^c CAS № 68515-48-0 – смесь эфиров фталевой кислоты с алкиловыми спиртами C8-C10 (насыщ. C9).
^d CAS № 26761-40-0 – смесь эфиров фталевой кислоты с алкиловыми спиртами C10.
^e CAS № 68515-49-1 – смесь эфиров фталевой кислоты с алкиловыми спиртами C9-C11 (насыщ. C10).

Приложение В
(справочное)

Точность 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 были использованы 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	2561	6,5	469
	B	—	—	—	—	—	—	—	4	0	2319	15,0	975
	C	—	—	—	—	—	—	—	11	21,4	2333	9,9	648
DBP	A	94	6,0	2442	2,9	201	8,5	579	8	11,1	1127	12,7	402
	B	7	0	2451	2,5	173	3,7	253	4	0	1135	11,6	369
	C	—	—	—	—	—	—	—	11	21,4	1045	7,5	219
BBP	A	93	7,0	2024	3,2	179	8,4	477	8	11,1	1000	13,6	382
	B	7	0	2024	4,1	233	7,4	421	4	0	1059	12,7	377
	C	—	—	—	—	—	—	—	12	14,3	988	13,6	376
DEHP	A	96	4,0	3737	2,9	301	8,3	867	7	22,2	2254	5,8	366
	B	7	0	3888	1,9	203	6,8	744	4	0	2010	4,4	246
	C	—	—	—	—	—	—	—	14	0	2100	16,4	966
DNOP	A	57	1,7	2153	3,9	233	14,5	877	9	0	1336	16,3	610
	B	5	0	2286	5,0	317	11,0	704	4	0	1348	12,8	483
	C	—	—	—	—	—	—	—	14	0	1411	16,5	650
DINP	A	53	8,6	3100	2,9	256	20,6	1 784	8	11,1	1152	18,3	592
	B	5	0	3126	6,1	536	24,7	2 165	4	0	1131	14,2	449
	C	—	—	—	—	—	—	—	12	14,3	1190	19,7	657
DIDP	A	51	12,1	2244	3,6	224	16,0	1 007	8	11,1	2245	13,5	850
	B	5	0	2374	4,9	325	20,1	1 333	4	0	2065	5,3	305
	C	—	—	—	—	—	—	—	12	14,3	2207	13,1	807

L – количество лабораторий после удаления статистического выброса; *o* – процент статистического выброса;
M – медианное значение результатов; *CV_r* – коэффициент изменчивости повторяемости; *r* – повторяемость, $r = 2,8 \cdot S_r$;
CV_R – коэффициент изменчивости воспроизводимости; *R* – воспроизводимость, $R = 2,8 \cdot S_R$

ГОСТ Р
(проект, первая редакция)

Т а б л и ц а 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_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	724	6,3	129	10,7	216	12	0	2839	3,7	297	9,8	777
BBP	A	12	0	923	5,2	135	10,8	279	12	0	4586	4,5	581	7,1	911
DEHP	A	11	8,3	968	6,2	169	9,6	259	12	0	4023	3,6	408	11,6	1308
DNOP	A	12	0	869	4,5	109	14,3	348	12	0	3717	2,4	246	14,1	1465
DINP	A	11	8,3	1039	7,5	219	16,0	464	11	8,3	3760	5,5	578	19,4	2040
DIDP	A	12	0	1161	7,4	240	10,5	340	12	0	4715	5,1	678	21,3	2813

П р и м е ч а н и е — Определение обозначений см. в таблице В.1.

Т а б л и ц а 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_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
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

П р и м е ч а н и е — Определение обозначений см. в таблице В.1.

ГОСТ Р
(проект, первая редакция)

Т а б л и ц а 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	1191	15,3	511	—	—	—	—	—
	B	4	0	1432	21,9	880	—	—	—	—	—
	C	12	14,3	1254	11,9	416	—	—	—	—	—
DBP	A	9	0	1195	14,1	471	—	—	—	—	—
	B	4	0	1501	23,0	966	—	—	—	—	—
	C	14	0	1370	23,1	885	—	—	—	—	—
BBP	A	9	0	1258	12,9	454	—	—	—	—	—
	B	4	0	1433	15,2	610	—	—	—	—	—
	C	14	0	1361	14,0	534	—	—	—	—	—
DEHP	A	9	0	1454	16,2	660	9	0	640	23,5	422
	B	4	0	1582	19,2	852	4	0	535	20,4	306
	C	14	0	1511	14,9	632	14	0	744	29,6	616
DNOP	A	9	0	1328	16,5	614	—	—	—	—	—
	B	4	0	1466	10,9	446	—	—	—	—	—
	C	14	0	1452	17,6	717	—	—	—	—	—
DINP	A	9	0	1197	21,1	708	—	—	—	—	—
	B	4	0	1205	10,5	355	—	—	—	—	—
	C	13	7,1	1291	17,7	640	—	—	—	—	—
DIDP	A	9	0	980	22,6	621	—	—	—	—	—
	B	4	0	1094	3,0	93	—	—	—	—	—
	C	14	0	1054	16,6	491	—	—	—	—	—

П р и м е ч а н и е — Определение обозначений см. в таблице В.1.

Т а б л и ц а В.5 — Результаты межлабораторных испытаний на пробах 9 и 10

Фта-лат	Ме-тод	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	1014	5,6	159	10,8	306	12	0	10084	2,5	703	9,9	2781
BBP	A	11	8,3	999	4,8	134	6,6	185	12	0	10822	3,4	1026	9,9	2999
DEHP	A	11	8,3	1012	3,7	105	10,1	286	12	0	10754	4,2	1250	9,2	2778
DNOP	A	11	8,3	897	5,5	137	10,4	261	11	8,3	10660	6,4	1925	9,5	2836
DINP	A	11	8,3	1306	7,8	286	16,9	617	12	0	10622	5,2	1546	14,8	4391
DIDP	A	12	0	1242	6,6	231	18,1	628	12	0	11653	7,6	2492	14,9	4852

П р и м е ч а н и е — Определение обозначений см. в таблице В.1.

ГОСТ Р
(проект, первая редакция)

Т а б л и ц а 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	1022	3,9	112	8,5	243	12	0	9476	3,7	969	9,0	2382
BBP	A	11	8,3	1069	5,3	159	11,3	339	12	0	10484	3,5	1017	8,2	2419
DEHP	A	11	8,3	1105	7,8	242	11,7	361	12	0	10762	4,2	1266	9,6	2905
DNOP	A	11	8,3	1186	3,7	123	11,7	389	12	0	10727	3,2	960	10,4	3109
DINP	A	10	16,7	1456	7,3	297	16,3	666	12	0	10996	8,7	2689	11,4	3507
DIDP	A	10	16,7	1377	7,2	279	12,8	493	12	0	11093	7,3	2252	16,6	5163

П р и м е ч а н и е — Определение обозначений см. в таблице В.1.

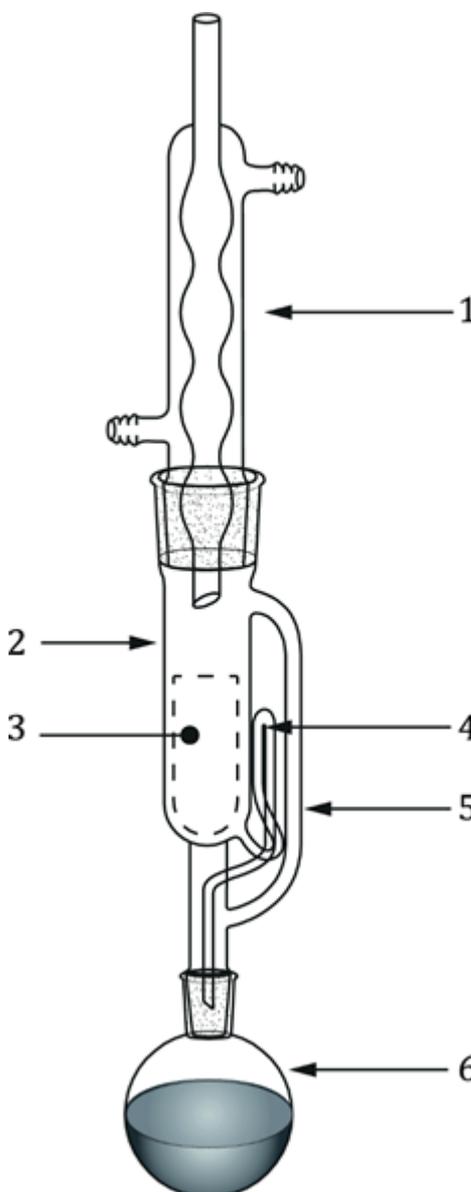
Т а б л и ц а В.7 — Результаты межлабораторных испытаний на пробах 13 и 14

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

П р и м е ч а н и е — Определение обозначений см. в таблице В.1.

Приложение С
(справочное)

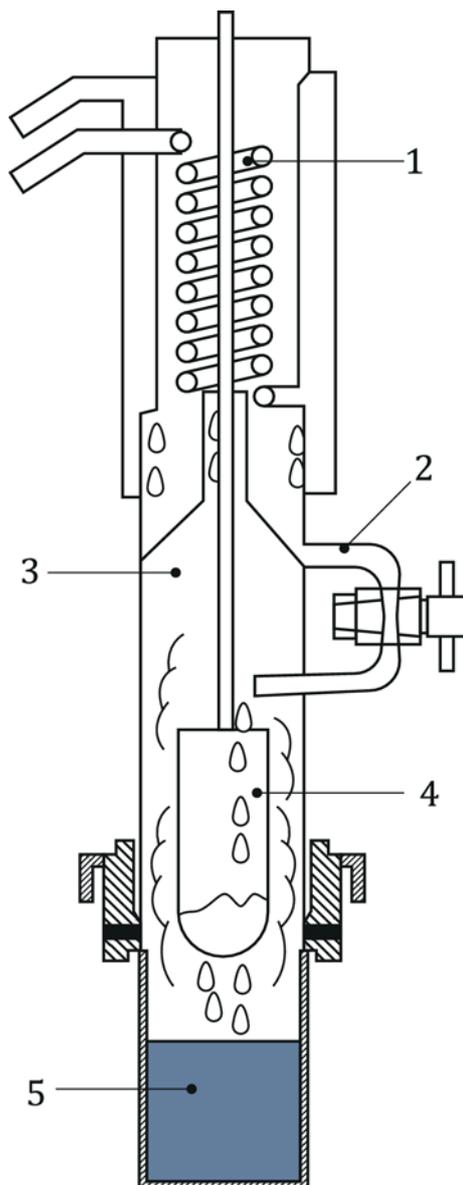
Экстрактор Сокслета и сольвентный экстрактор



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

Рисунок С.1 — Экстрактор Сокслета

ГОСТ Р
(проект, первая редакция)



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

Рисунок С.2 — Растворительный экстрактор

Приложение D
(справочное)

Комплексное испытание

D.1 Введение

Комплексное испытание однородных материалов является общей стратегией сокращения затрат на испытания, но такие препятствия, как сложность порядка испытаний, толкования результатов анализа и неожиданные химические реакции между различными навесками, 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 навески. Если массы навески недостаточно для выполнения отдельного испытания, то достоверный результат невозможно получить и с помощью комплексного испытания.

D.2 Подготовка составной навески

Составная навеска должна соответствовать следующим условиям:

- 1) для получения составной навески допускается объединять до трех навесок;
- 2) для получения составной навески допускается объединять только однородные материалы. Объединение разнородных материалов (например, пластмасс и покрытий) не допускается.
- 3) объединяемые навески должны иметь одинаковые массы в диапазоне от 100 до 500 мг с отличием не более чем на 10 %.

D.3 Порядок испытаний

Порядок испытаний, описанный в разделе 8 настоящего стандарта, также допускается применять для комплексных испытаний.

D.4 Расчет

Среднюю массовую долю целевого фталата в составной навеске (w_{avg}) и максимальную массовую долю целевого фталата в отдельных навесках (w_{max}) можно вычислить по формуле (D.1) и формуле (D.2), соответственно, независимо от того, используется калибровка ES или IS, или нет.

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

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

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

где w_{avg} – средняя массовая доля целевого фталата в составной навеске, %;
 w_{max} – максимальная массовая доля целевого фталата в отдельных навесках,
%;

C – концентрация целевого фталата в растворе составной навески, мг/дм³;

V – объем конечного раствора, см³;

m_{tot} – общая масса составной навески, г;

m_{min} – минимальная масса отдельных навесок, г;

D – коэффициент разведения.

Примечание — Расчет w_{max} основан на допущении наихудшего сценария, при котором весь фталат выходит из навески с минимальной массой.

D.5 Решение по последующей корректировке

После расчета средней массовой доли целевого фталата в составной навеске (w_{avg}) и максимальной массовой доли целевого фталата в отдельных навесках (w_{max}) выполняют последующую корректировку в соответствии с полученными результатами. Принимая во внимание последующую корректировку по составной навеске, необходимо, чтобы для учета погрешности комплексного испытания применялся достаточный коэффициент запаса с целью обеспечения надлежащей идентификации несоответствующих материалов.

Последующую корректировку вычисляют по формуле (D.3)

$$L_{\text{act}} = L \cdot F, \quad (\text{D.3})$$

где L_{act} – предел корректировки, %;

L – нормативный предел, %;

F – коэффициент запаса, от 0 до 100 %.

Примечание — Если $w_{\text{max}} < L_{\text{act}}$, то корректировка не требуется. Если $w_{\text{max}} \geq L_{\text{act}}$, 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 анализа фталатов рекомендуется применять коэффициент запаса 60 %.

D.6 Протокол испытаний

Помимо информации, перечисленной в разделе 12, в протоколе испытаний указывают следующее:

- 1) ссылку на используемую составную навеску;
- 2) средний результат испытаний по отдельному фталату в составной навеске (на основе общей массы), %;
- 3) максимальные результаты испытаний по отдельному фталату в составной навеске (на основе наименьшей массы), %.

D.7 Пример

Предположим, что составная навеска получена путем физического смешивания трех навесок пластмассы ПВХ, которые обозначены как А, В и С. Массы А, В и С составляют 0,3054; 0,3125 и 0,3250 г, соответственно, и конечный объем для экстракционного раствора составной навески составляет 25 см³. Результатом испытаний для ДЕНР в извлеченном растворе составной навески будет 5,90 мг/дм³.

Формулу (D.1) используют для расчета средней массовой доли целевого фталата в составной навеске

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

Формулу (D.2) используют для расчета максимальной массовой доли целевого фталата в отдельных навесках

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

Если нормативный предел для ДЕНР составляет 0,1 % и за коэффициент запаса принято 60 %, то максимальное содержание ДЕНР в одной из навесок (0,0483 %) меньше предела корректировки 0,1 % × 0,6 = 0,06 %. Последующая корректировка не требуется, и результаты испытаний протоколируют, как показано в таблице D.1.

Т а б л и ц а D.1 — Протокол комплексного испытания

Составная навеска №	Объект испытаний	Нормативный предел %	Предел корректировки ^а %	w_{avg} %	w_{max} %	Вывод
1. ПВХ А/ПВХ В/ПВХ С	ДЕНР	0,1	0,06	0,0156	0,0483	Удовл.
^а Предел корректировки рассчитывают 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 навесок (0,0483 %) выше пре-

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

дела корректировки $0,05 \times 0,6 = 0,03$ %. Требуется испытание каждой отдельной навески, и результаты испытаний протоколируют, как показано в таблице D.2.

Т а б л и ц а D.2 — Протокол комплексного испытания

Составная навеска №	Объект испытаний	Нормативный предел %	Предел корректировки ^a %	w_{avg} %	w_{max} %	Вывод
1. ПВХ А/ПВХ В/ПВХ С	ДЕНР	0,05	0,03	0,0156	0,0483	Отдельное испытание
^a Предел корректировки рассчитывают с коэффициентом запаса 60 %.						

Приложение Е
(обязательное)

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 изложен 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, разбивающей материалы в жидкости на части. В данном методе ультразвуковые волны воздействуют на алюминиевую фольгу с целью образования маленьких перфорированных отверстий. Интенсивность ультразвуковой ванны связана со степенью перфорации алюминиевой фольги. Проверку работоспособности ультразвуковой ванны выполняют посредством расчета степени перфорации алюминиевой фольги в течение ультразвукового процесса, а не за счет измерения силы звука.

Е.3 Установка для испытаний

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 ИСО 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 ИСО 2758.

Е.4 Порядок испытаний

1) Кусок алюминиевой фольги раскладывают на ультразвуковой корзине (см. 6.14) и разглаживают для удаления складок.

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

2) Корзину помещают в ультразвуковую ванну, убедившись, что ее нижняя сторона находится на высоте от 30 до 50 мм над дном ванны, затем заполняют ультразвуковую ванну водой до полного погружения алюминиевой фольги. Аккуратно нажимают на алюминиевую фольгу для удаления воздуха из-под фольги, если это необходимо (см. рисунок Е.1 и рисунок Е.2), затем включают ультразвуковую ванну на 4 мин.

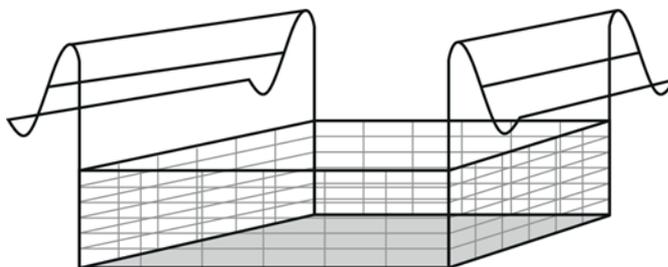


Рисунок Е.1 — Корзина, покрытая алюминиевой фольгой

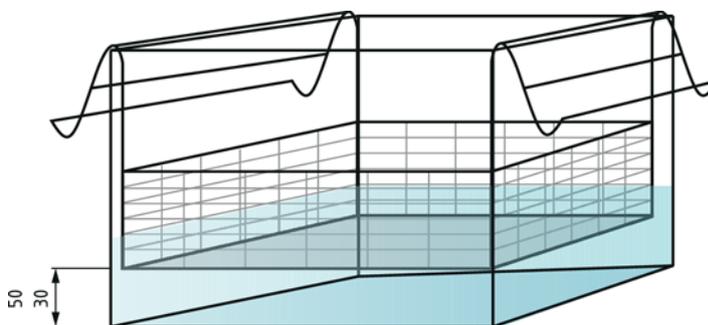


Рисунок Е.2 — Ультразвуковая ванна, наполненная водой с алюминиевой фольгой, покрывающей корзину

3) Во время проверки работоспособности ультразвуковой ванны алюминиевую фольгу сохраняют гладкой и фиксируют на корзине.

4) Алюминиевую фольгу вынимают и проверяют в ней перфорированные отверстия.

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 50×50 мм. Проверяют квадраты один за другим. Квадрат с одним или несколькими отверстиями больше 5×5 мм считается

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

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. См. пример на рисунке Е.4.

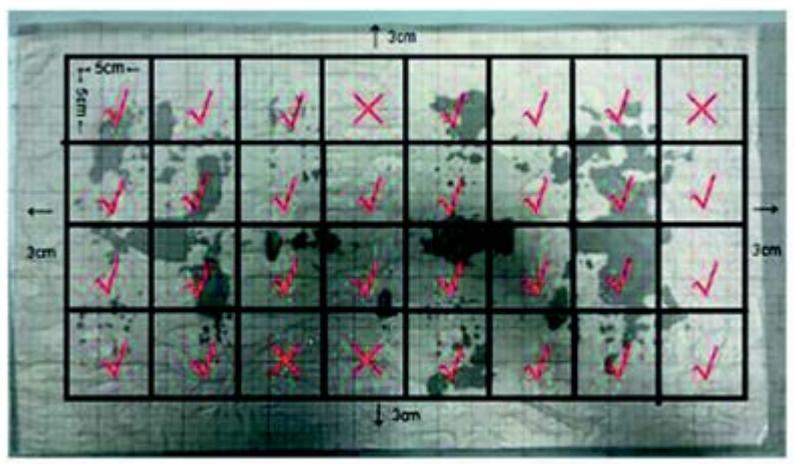
Е.5 Пример

Размеры корзины для ультразвуковой ванны на рисунке Е.3 составляют 460×260 мм. Исключая 30 мм с каждой стороны, эффективная площадь для оценки ультразвуковой интенсивности составляет 400×200 мм. В фольге имеется 32 (8×4) квадрата размером 50×50 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

ГОСТ Р
(проект, первая редакция)



✓ – пригодный квадрат; X – непригодный квадрат

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

Приложение F
(справочное)

Пример параметров ГХ-МС

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 см³/мин, постоянный расход.

d) Температура инжектора: 280 °С.

e) Подача: 1,0 мкл, отношение деления потока 10:1.

f) Температура транспортной линии: 300 °С.

g) Метод ионизации: электронная ионизация (EI), 70 эВ; температура источника ионов: 230 °С.

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), см. таблицу F.1 и рисунки F.1–F.4.

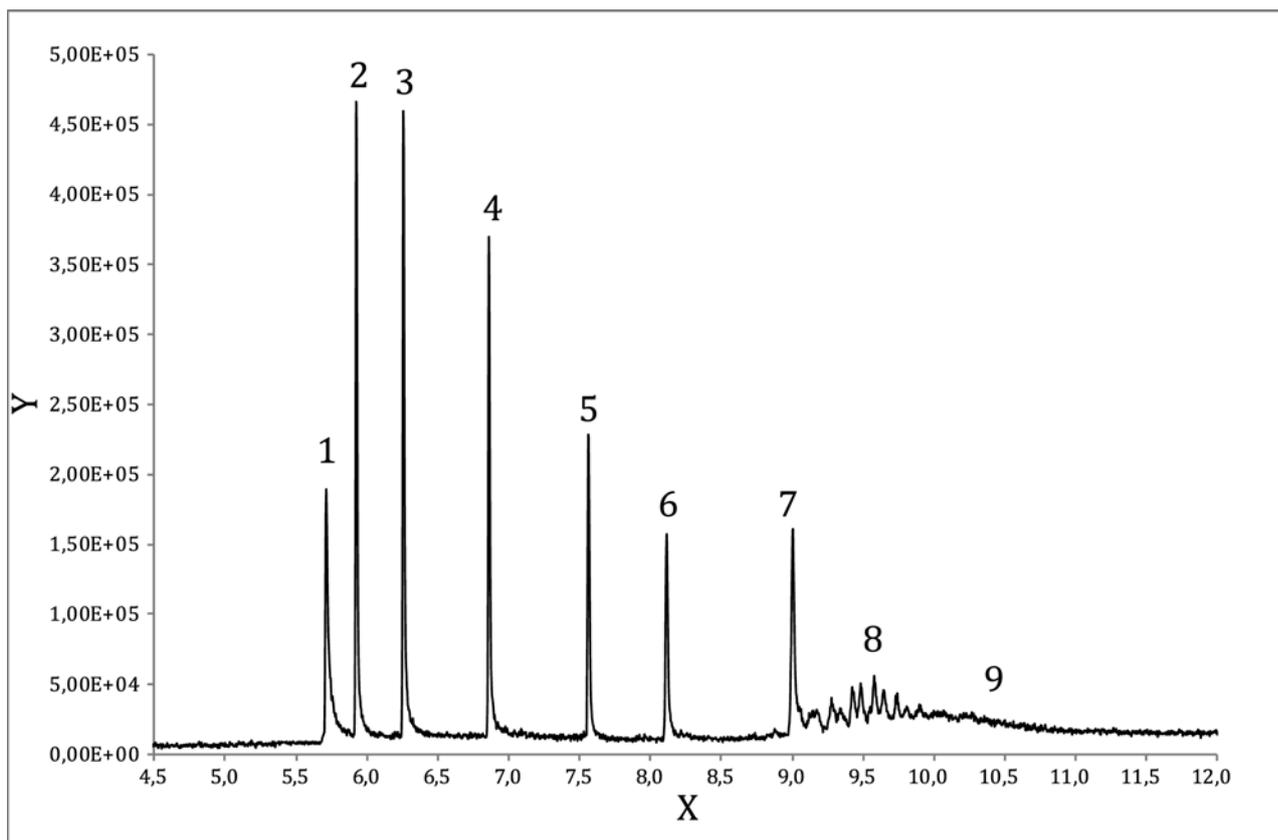
Т а б л и ц а F.1 — Время удерживания и определяющие ионы для химических реагентов

№	Химические реагенты	Время удерживания, мин	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, 141, <u>307</u> , 150	100:21:16:10

Подчеркивание – первые определяющие ионы; *курсив* – вторые определяющие ионы

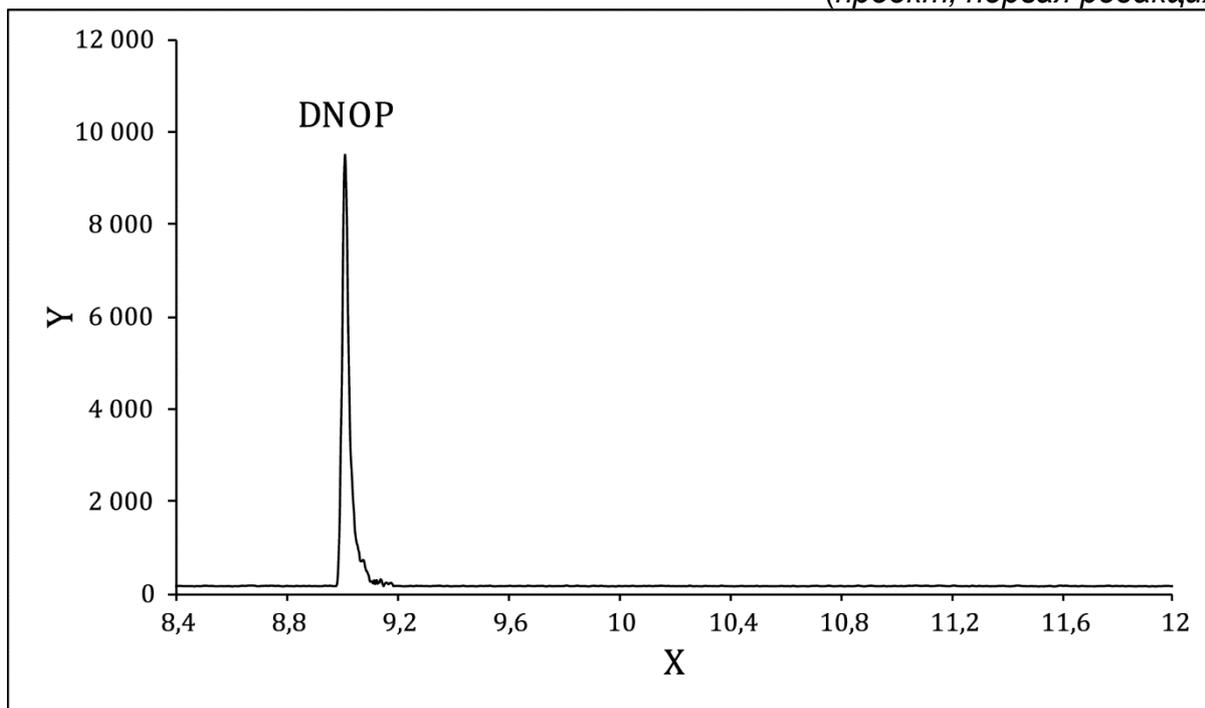
ГОСТ Р

(проект, первая редакция)



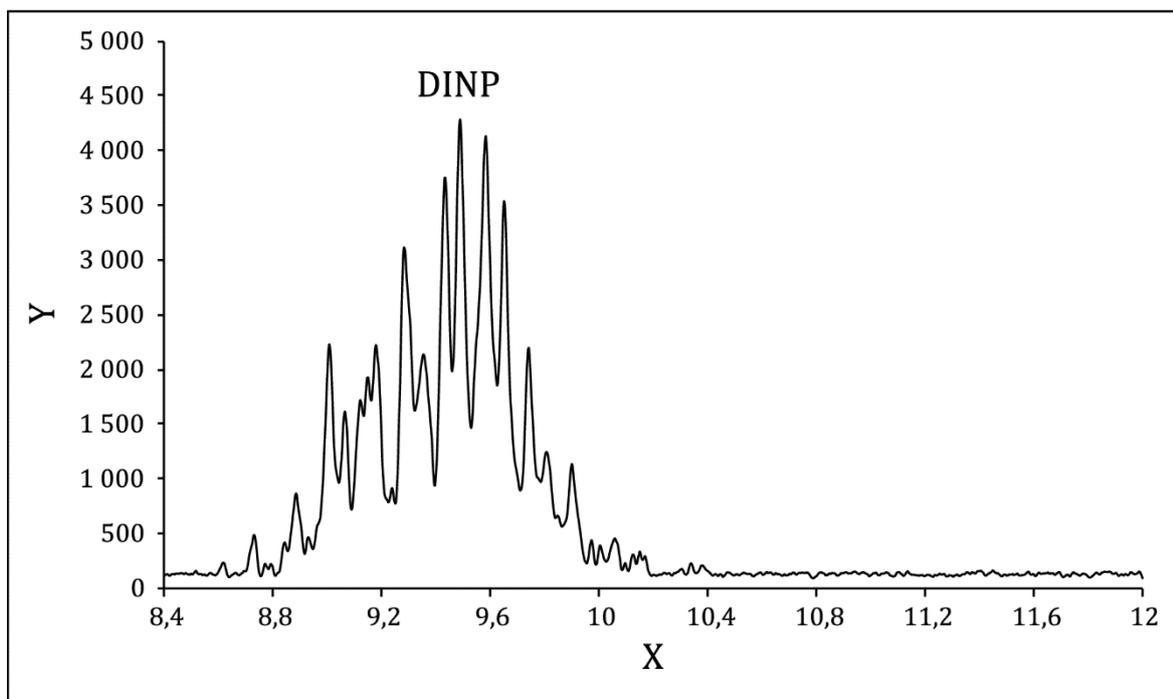
1 – BB; 2 – DIBP; 3 – DBP; 4 – DAP; 5 – BBP; 6 – DEHP; 7 – DNOP; 8 – DINP; 9 – DIDP;
X – ионный ток; Y – время, мин

Рисунок F.1 — Общая ионная хроматограмма (BB, DIBP, DBP, DAP, BBP, DEHP, DNOP 10 мг/дм³, DINP, DIDP 50 мг/дм³)



X – ионный ток; Y – время, мин

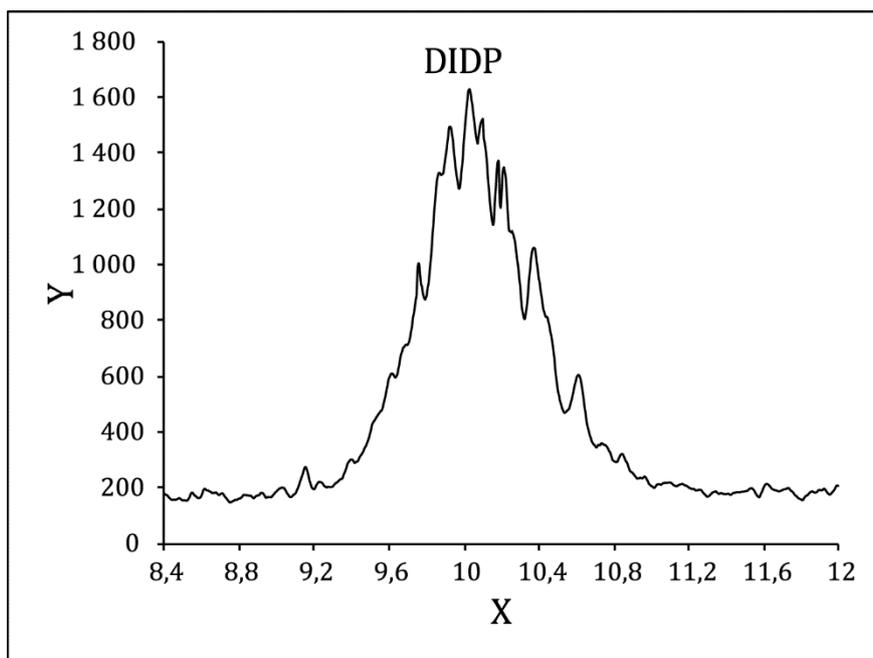
Рисунок F.2 — Экстракционная ионная хроматограмма DNOP ($m/z = 279$)



X – ионный ток; Y – время, мин

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

ГОСТ Р
(проект, первая редакция)



X – ионный ток; Y – время, мин

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

Приложение G
(справочное)

Предпосылки и обоснование

G.1 Введение

Пластмассы, такие как поливинилхлорид (ПВХ), широко используются в игрушках и изделиях для детей. В процессе производства ПВХ для повышения пластичности могут добавляться смягчители, такие как сложные эфиры фталевой кислоты. Из-за растущего беспокойства по поводу потенциального гормонального воздействия фталатов на женские гормоны совместно с эстрогенами окружающей среды, которые могут накапливаться в организмах по ходу пищевой цепи, некоторые страны и регионы, начиная с 1999 года, начали устанавливать правила применения некоторых эфиров фталевой кислоты. В результате этого 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), настоящий стандарт устанавливает метод определения фталатов, охватывающий большинство таких материалов.

G.2 Другие фталаты в игрушках и изделиях для детей

Настоящий стандарт 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 типичного порошка, но при этом следует избегать взаимных воздействий и загрязнений.

Для извлечения фталатов из игрушек и изделий для детей можно использовать несколько методов экстракции, таких как экстракция Сокслета, сольвентная экстракция, экстракция с помощью микроволн или ультразвуковая экстракция. Экстракция Сокслета является традиционным методом, который наиболее часто используется для извлечения органиче-

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

ских веществ из проб, и установка для испытаний выпускается серийно. Сольвентный экстрактор, используемый в данном методе, является модификацией классического экстрактора Сокслета и обеспечивает 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 будет доказана как сопоставимая с методами, изложенными в настоящем стандарте.

Альтернативный метод ультразвуковой экстракции допускается применять по 8.2.4.

Также допускается использовать некоторые другие приборные методы определения содержания фталатов, такие как жидкостная хроматография с масс-спектрометрией [ЖХ-МС (LC-MS)], если они прошли надлежащую проверку на применимость и надежность для этих целей и обеспечивают сопоставимые результаты.

G.4 Калибровка ES и IS

Для калибровки можно использовать либо ES, либо IS. Как правило, калибровка IS для анализа ГХ-МС дает воспроизводимые результаты с большей точностью, но удлиняет порядок работы. Однако в некоторых случаях вещества, присутствующие в пробе, могут мешать IS. Калибровка ES для анализа ГХ-МС относительно проста, но следует уделять особое внимание поддержанию стабильности параметров ГХ-МС между анализами калибровочных растворов и растворов для испытаний.

Лаборатории могут выбирать наиболее подходящий метод калибровки в соответствии со своей передовой методикой. Если используется калибровка ES, лаборатория должна обеспечить и доказать стабильность параметров прибора между анализами калибровочных растворов и растворов для испытаний. Калибровочный 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 ГХ-МС. При использовании калибровки IS внутреннее эталонное вещество не должно присутствовать в навеске. В противном случае следует использовать другое внутреннее эталонное вещество или изотопно-меченые фталаты, чтобы избежать погрешности.

G.5 Материалы, которые могут содержать фталаты

Фталаты могут содержаться, например, в пластмассах, текстильных материалах, покрытиях или лакокрасках 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 пластифика-

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

торов 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 добавляются, а это 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 обработках 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 изнаночной стороны 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);

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

- 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.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов
национальным и межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального, межгосударственного стандарта
ISO 2758	IDT	ГОСТ Р ИСО 2758—2014 «Бумага. Метод определения сопротивления продавливанию»
ISO 8124-1:2018	—	*
<p>*Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык международного стандарта ISO 8124-1:2018. Официальный перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.</p> <p>П р и м е ч а н и е — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:</p> <p>- IDT – идентичные стандарты.</p>		

Библиография

- [1] ISO 5725-1:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения)¹⁾
- [2] ISO 5725-2:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения)²⁾
- [3] ISO 8124-3:2010, Safety of toys — Part 3: Migration of certain elements (Безопасность игрушек. Часть 3. Миграция некоторых элементов)³⁾
- [4] ISO 8124-3:2010/Amd.1:2014, Safety of toys — Part 3: Migration of certain elements/ Amendment 1 (Безопасность игрушек. Часть 3. Миграция некоторых элементов. Изменение 1)
- [5] ISO 14389:2014, Textiles — Determination of the phthalate content — Tetrahydrofuran method (Текстиль. Определение содержания фталатов. Метод с применением тетрагидрофурана)⁴⁾
- [6] GB/T 22048-2015, Determination of certain phthalate esters in toys and children's products, China
- [7] EN 71-10:2005, Safety of toys — Part 10: Organic chemical compounds — Sample preparation and extraction
- [8] EN 14372:2004, Child use and care articles. Cutlery and feeding utensils. Safety requirements and tests (Изделия для детей новорожденных и ясельного возраста. Столовые приборы и посуда. Требования безопасности и испытания)⁵⁾
- [9] European Council Directive 2002/657/EC of 12 August 2002 on the performance of analytical methods and the interpretation of results
- [10] CPSC-CH-C1001-09.3, Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates, USA

¹⁾ Действует ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения».

²⁾ Действует ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений».

³⁾ Действует ГОСТ ИСО 8124-3—2014 «Безопасность игрушек. Часть 3. Миграция некоторых элементов».

⁴⁾ Действует ГОСТ Р ИСО 14389—2016 «Материалы текстильные. Определение содержания фталатов. Метод с применением тетрагидрофурана».

⁵⁾ Официальный перевод этого стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

- [11] ASTM F963-11, Standard Consumer Safety Specification for Toy Safety, USA
- [12] Product Safety laboratory Book 5 — Laboratory Policies and Procedures Part B: Test methods section, Method C-34, Determination of phthalates in polyvinyl chloride consumer products, Canada
- [13] ST. 2016, Toy Safety Standard Part 3: Chemical Properties, Japan
- [14] Guidelines for the validation of analytical methods for active constituent, agricultural and veterinary chemical products, Australian Pesticides & Veterinary Medicines Authority, Oct. 2004
- [15] Method EPA 3550C-2007, Ultrasonic Extraction, USA
- [16] AfPS GS. 2014:01 PAK, Testing and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the course of awarding the GS mark, Germany
- [17] Chen Z B, Huang L N, Yi LZ 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>

ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

УДК 688.72:54.06:006.354

ОКС 97.200.50

Ключевые слова: безопасность игрушек, определение содержания некоторых фталатов, игрушки, изделия для детей

Первый заместитель генерального директора
ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

А.А. Барков