
ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

(EASC)

EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION

(EASC)



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ

—
202

(проект, RU,
первая редакция)

БЕЗОПАСНОСТЬ ИГРУШЕК

Часть 11

Органические химические соединения.

Методы анализа

(DIN EN 71-11:2006, MOD)

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения

Минск
Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации
202

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Ассоциацией предприятий индустрии детских товаров «АИДТ» (Ассоциация «АИДТ»)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 202 г. №)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ДИН EN 71-11:2006 «Безопасность игрушек. Часть 11. Органические химические соединения. Методы анализа» (DIN EN 71-11:2006 «Safety of toys - Part 11: Organic chemical compounds - Methods of analysis», MOD)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств

БЕЗОПАСНОСТЬ ИГРУШЕК

Часть 11

Органические химические соединения. Методы анализа

Safety of toys. Part 11. Organic chemical compounds. Methods of analysis

Дата введения – 202 – –

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает процедуры анализа органических химических веществ игрушек и материалов для игрушек, полученных в соответствии с процедурами отбора проб, указанными в ГОСТ EN 71-10, ГОСТ XXXX с целью оценки соответствия химическим требованиям, установленным в стандарте.

Настоящий стандарт устанавливает аналитические процедуры для качественного и количественного определения следующих групп органических химических веществ:

- Антипирены (огнезащитный состав);
- Бициды (консерванты для древесины);
- Красители;
- Первичные ароматические амины;
- Нелетучие мономеры и растворители;
- Летучие мономеры и растворители;
- Антисептики для древесины;
- Консерванты;
- Пластификаторы (за исключением фталатных пластификаторов);

Примечания

1 Процедуры для качественного и количественного определения формальдегида в доступных текстильных компонентах игрушек, доступных бумажных компонентах и деревянных деталях игрушек, скрепленных смолой, изложены в ГОСТ XXXX.

2 Процедура определения свободного формальдегида в качестве консерванта указана в ГОСТ EN 71-10.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ XXXX Безопасность игрушек. Органические химические соединения. Требования¹

ГОСТ EN 71-10-XXXX Безопасность игрушек. Часть 10. Органические химические соединения. Подготовка и извлечение проб²

ГОСТ EN 71-11 Безопасность игрушек. Часть 11. Органические химические соединения. Методы анализа³

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого документа с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяются следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 предел рабочей области: Достигнутый предел количественного определения конкретного соединения с помощью заданного метода анализа.

¹ Проект межгосударственного стандарта находится в разработке.

² Проект межгосударственного стандарта находится в разработке.

³ Проект межгосударственного стандарта находится в разработке.

3.2 водная миграция: Жидкость, полученная после извлечения материала игрушки в соответствии с процедурой, указанной в пункте 6 стандарта ГОСТ-EN 71-10

3.3 исследуемый образец: Часть лабораторной пробы, подготовленная для анализа

3.4 материал игрушки: Материал, из которого изготовлены игрушка и детали игрушек.

4 Охрана окружающей среды, охрана здоровья и меры безопасности

При разработке этого стандарта учитывалось максимально возможное снижение воздействия на окружающую среду, вызванное применяемыми аналитическими процедурами. Пользователь несет ответственность за обработку материалов, содержащихся в настоящем документе.

Необходимо применять процедуры анализа, установленные стандартами, безопасные и подходящие методы работы:

- Необходимо проконсультироваться с производителями по поводу определенным вопросам, таким как паспорта безопасности материалов и другие рекомендации;

- Во всех помещениях лаборатории необходимо носить защитные очки и защитную одежду;

- При работе с токсичными и/или канцерогенными для человека веществами следует соблюдать осторожность ;

- При приготовлении растворов с органическими растворителями необходимо использовать вытяжной шкаф;

- Растворители должны утилизироваться в соответствии с экологическими требованиями.

5 Аналитические методы

5.1 Общие сведения

Все используемые химические вещества должны быть аналитической чистоты (для профессионального анализа) или соответствовать наилучшей технической чистоте . Вода должна соответствовать 3 классу или аналогичного качества, как указано в EN ISO 3696, и не должна содержать целевых аналитических соединений.

Точность измерительных аналитических стеклянных приборов для стекла должна быть класса А.

Анализ игрушек и игрушечных материалов на предмет химических компонентов, предельные значения которых указаны в таблицах 2А–2І стандарта ГОСТ XXXX должен выполняться в соответствии с процедурами отбора проб, указанными в ГОСТ EN 71-10, и аналитическими процедурами, описанные в настоящем стандарте. Альтернативные аналитические методы приемлемы только в том случае, если они могут обеспечить, по крайней мере такую же точность и прецизионность, как методы, описанные в настоящем стандарте

5.2 Антипирены

Примечание — Процедуры для пентабромдифенилового эфира и октабромдифенилового эфира приведены для того, чтобы можно было продемонстрировать соответствие по текстильным материалам для игрушек.

5.2.1 Краткое описание

Анализ антипиренов проводят в ацетонитриловых экстрактах из материалов игрушек методом жидкостной хроматографии с диодной матрицей и масс-спектрометрическим детектором (ЖХ-ДАД-МС) с использованием метода калибровки по внешнему стандарту.

5.2.2 Реактивы, реагенты и растворители

5.2.2.1 Реактивы

5.2.2.1.1 Пентабромдифениловый эфир^{2),*)}, номер CAS. 32534-81-9

5.2.2.1.2 Октабромдифениловый эфир^{3),*)}, номер CAS. 32536-52-0

5.2.2.1.3 о-трикрезилфосфат (тритолиловый эфир фосфорной кислоты), номер CAS. 78-30-8

5.2.2.1.4 Трис-(2-хлорэтил)фосфат [трис-(2-хлорэтиловый эфир фосфорной кислоты)], номер CAS. 115-96-8

5.2.2.2 Реагенты и растворители

5.2.2.2.1 Ацетонитрил

5.2.2.2.2 Дихлорметан

5.2.2.2.3 Ацетат аммония безводный

5.2.2.2.4 Ледяная уксусная кислота

5.2.2.2.5 Ацетат аммония, водный раствор 10 ммоль/л, pH 3,6.

²⁾ Это вещество также известно как пентабромдифенилоксид.

^{*)} В ГОСТ XXXX нет требований к этому веществу.

³⁾ Это вещество также известно как октабромдифенилоксид.

Помещают $(0,77 \pm 0,01)$ г ацетата аммония (5.2.2.2.3) в мерную колбу вместимостью 1000 мл и добавляют 980 мл воды; Значение pH следует довести до $\text{pH } 3,6 \pm 0,1$ ледяной уксусной кислотой и заполнить объем водой до отметки.

5.2.2.3 Стандартный исходный раствор (100 мг/л)

Из каждого антипирена (5.2.2.1) необходимо взвесить (10 ± 1) мг до 0,1 мг в мерной колбе объемом 100 мл. Затем следует добавить 25 мл ацетонитрила (5.2.2.2.1) и тщательно перемешать до растворения. Для обеспечения полного растворения мерную колбу необходимо поместить в ультразвуковую ванну на 10 мин. Затем объем должен быть заполнен ацетонитрилом до полной отметки.

Стабильность смешанного стандартного раствора следует регулярно проверять. Раствор должен быть стабильным до 6 месяцев при хранении в темноте при температуре (4 ± 2) °C.

5.2.3 Устройства

Жидкостный хроматограф с диодной матрицей (ДАД) и масс-селективным детектором (МСД)

Следующие условия LC-DAD-MS, подходящие для определения огнестойкости:

Колонка: C18, 80 Å, 3,5 мкм, колонка с двойными крышками (Zorbax Eclipse XDB4) или эквивалентная колонка), 2,1 мм × 150 мм

Предохранительная колонка: C18, 80 Å, 4 мм × 2,0 мм.

Подвижная фаза А: раствор ацетата аммония, 10 ммоль/л, pH 3,6 (5.2.2.2.5).

Подвижная фаза Б: ацетонитрил

Градиент: см. Таблицу 1.

Объем инъекции: 5 мкл

Продолжительность: 45 мин.

Скорость потока: 0,3 мл/мин.

Режим DAD: 240 нм ± 20 нм

Диапазон DAD: от 200 до 800 нм

Распылитель: 200 кПа

Сухой газ: 10 л/мин.

Диапазон MS: от 110 м/з до 500 м/з

Режим MS: обнаружение положительно заряженных ионов.

Ионизация: ЭСИ+

Фрагментарные ворота: 80 В

Т а б л и ц а 1 — Градиентная программа

Время, мин	Подвижная Фаза А, %	Подвижная Фаза В, %
0	60	40
7	40	60
17	2	98
35	2	98
45	60	40

5.2.4 Реализация

5.2.4.1 Калибровочные растворы

Из стандартного исходного раствора (5.2.2.3) получают серию смешанных калибровочных растворов антипирена в ацетонитриле с концентрацией 1,0 мг/л, 2,0 мг/л, 4,0 мг/л и 8,0 мг/л.

5.2.4.2 Определение

Жидкостно-хроматографическое определение следует продолжать в условиях, описанных в 5.2.3. Калибровочные растворы (5.2.4.1) и экстракт, полученные согласно 8.1.1 стандарта ГОСТ EN 71-10, должны быть введены микрошприцем.

5.2.4.3 Качественные доказательства

Если тест положительный, пиковый коэффициент чистоты (фактор соответствия) должен соответствовать как минимум 85%.

5.2.5 Расчет концентрации антипирена

Концентрацию антипирена в ацетонитриловом экстракте необходимо определять по калибровочной кривой, построенной с использованием калибровочных растворов.

Концентрацию антипирена в образце следует рассчитывать по следующему уравнению:

$$C_{\text{конц}} [\text{мг/кг}] = \frac{C_{\text{компресс,растворитель}} [\text{мг/л}]}{A} \times 10 \quad (1)$$

где $C_{\text{компресс, растворитель}}$ – концентрация антипирена в ацетонитриловом экстракте;

A – масса исследуемого образца (см. 8.1.1 по ГОСТ EN 71-10-XXXX).

5.2.6 Предельные значения и точность

Т а б л и ц а 2 — Предельные значения и точность

Составная часть	Предел рабочей обла-	Относительное стандартное отклонение	Восстановление % при 100 мг/кг

	сти, мг/кг	(RSD) % при 5 мг / л (эквивалентно 50 мг / кг в пробе)	текстильной ткани
Пентабромдифениловый эфир (всего 3 изомера)	а	2,0	103
Октабромдифениловый эфир (всего 4 изомера)	а	1,2	99
о-трикрезилфосфат	50	2,4	69
Трис-(2-хлорэтил)-фосфат	50	2,6	102
^а Предельное значение, составляет 0,1% по массе (1 000 мг / кг).			

Коэффициент корреляции (r): > 0,995

5.2.7 Аналитический отчет

Аналитический отчет должен содержать следующую информацию:

- а) описание и идентификация испытуемой продукции и материалов;
- б) ссылка на настоящий стандарт;
- в) качественные данные о наличии антипирена в экстракте испытуемого образца;
- г) количество каждого качественно обнаруженного антипирена, выраженное в концентрации (мг/кг) в материале игрушки;
- д) любое отклонение от установленной аналитической процедуры;
- е) дата анализа.

5.3 Красители

5.3.1 Краткое описание

Красители определяются в экстрактах материалов игрушек с помощью жидкостной хроматографии и диодно-матричного детектора (LC-DAD) и устанавливаются полуколичественным методом. Если получены положительные качественные доказательства, подтверждение можно сделать с помощью жидкостной хроматографии и масс-селективного детектора (ЖХ-МС).

5.3.2 Реактивы, реагенты и растворители

Примечание — Эти красители не всегда доступны в виде чистых химикатов, и их состав может варьироваться.

5.3.2.1 Реактивы

5.3.2.1.1 Дисперсный синий 1, индекс цвета (далее ЦИ) 64500

5.3.2.1.2 К.И. Дисперсный синий 3, ЦИ 61505

5.3.2.1.3 Дисперсный синий 106

5.3.2.1.4 Дисперсный синий 124

5.3.2.1.5 Дисперсный желтый 3, ЦИ 11855

5.3.2.1.6 Дисперсный оранжевый 3, ЦИ 11005

5.3.2.1.7 Дисперсный оранжевый 37

5.3.2.1.8 Дисперсный красный 1, ЦИ. 11110

5.3.2.1.9 Растворитель желтый 1, ЦИ. 11000

5.3.2.1.10 Растворитель желтый 2, ЦИ. 11020

5.3.2.1.11 Растворитель желтый 3, ЦИ. 11160

5.3.2.1.12 Базовый красный 9, ЦИ. 42500

5.3.2.1.13 Базовый фиолетовый 1, ЦИ. 42535

5.3.2.1.14 Базовый фиолетовый 3, ЦИ. 42555

5.3.2.1.15 Кислотно-красный 26, ЦИ. 16150

5.3.2.1.16 Кислотный фиолетовый 49, ЦИ. 42640

5.3.2.2 Реагенты и растворители

5.3.2.2.1 Гидроксид тетрабутиламмония, 40 % - ый раствор в воде

5.3.2.2.2 Лимонная кислота

5.3.2.2.3 Ацетат аммония

5.3.2.2.4 Ацетонитрил

5.3.2.2.5 Тетрагидрофуран

5.3.2.2.6 Абсолютный этиловый спирт

5.3.2.2.7 Гидроксид аммония, около 35 %

5.3.2.2.8 Ледяная уксусная кислота

5.3.2.2.9 Ацетат аммония, 10 миллимолярный водный раствор, значение pH 3,6.

(0,77±0,01) г ацетата аммония (5.3.2.2.3) следует поместить в мерную колбу вместимостью 1000 мл и добавить 980 мл воды; значение pH следует довести до pH 3,6 ± 0,1 ледяной уксусной кислотой и заполнить объем водой до отметки.

5.3.2.2.10 Раствор гидроксида тетрабутиламмония с цитратным буфером

В мерную колбу вместимостью 1000 мл отвешивают (13,6±0,1) г раствора тетрабутиламмония гидроксида (5.3.2.2.1) и (2,8±0,1) г лимонной кислоты, затем добавляют 980 мл воды, и значение pH следует довести до 9,0 ± 0,1 с помощью гидроксида аммония (5.3.2.2.7), а объем заполнить водой до отметки.

5.3.3 Стандартные решения

5.3.3.1 Общие сведения

При приготовлении исходного раствора каждого красителя необходимо учитывать соответствующие характеристики чистоты красителей. Исходные растворы следует хранить в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С.

5.3.3.2 Стандартный исходный раствор (50 мкг/мл), смесь №1

В мерную колбу вместимостью 100 мл взвешивают от (5 ± 1) мг до 0,1 мг каждого из перечисленных ниже красителей. После добавления 50 мл этилового спирта его необходимо тщательно перемешать до растворения. Для обеспечения полного растворения красителей мерную колбу необходимо поместить в ультразвуковую баню на 15 минут. Затем объем необходимо заполнить до отметки этиловым спиртом.

- Дисперсный синий 1;
- Дисперсный синий 106;
- Дисперсный синий 124;
- Дисперсный Оранжевый 3;
- Дисперсный Оранжевый 37;
- Растворитель Желтый 1;
- Растворитель Желтый 2;
- Растворитель Желтый 3;
- Базовый красный 9;
- Базовый Фиолетовый 1;
- Базовый Фиолетовый 3.

5.3.3.3 Стандартный исходный раствор (50 мкг/мл), смесь №2

В мерную колбу вместимостью 100 мл взвешивают от (5 ± 1) мг до 0,1 мг каждого из перечисленных ниже красителей. После добавления 50 мл этилового спирта его необходимо тщательно перемешать до растворения. Для обеспечения полного растворения красителей мерную колбу необходимо поместить в ультразвуковую баню на 15 минут. Затем объем необходимо заполнить до отметки этиловым спиртом .

- Дисперсный синий 3;
- Дисперсный желтый 3;
- Дисперсный красный 1;
- кислотный красный 26;
- Кислотно-красный 49.

5.3.4 Устройства

5.3.4.1 Фильтр, мембрана из ПТФЭ, 0,45 мкм

5.3.4.2 Ультразвуковая ванна

5.3.4.3 Жидкостный хроматограф с диодно-матричным детектором

Следующие условия LC-DAD, подходящие для определения красителя:

Колонка: C18, 100 Å, 5 мкм, закрытая (или эквивалентная колонка)

250 мм × 4,6 мм

Защитная колонка: 2 × C18, 100 Å, 5 мкм, закрытая (или эквивалентная защитная колонка)

Температура колонки: 25 °С.

Подвижная фаза А: гидроксид тетрабутиламмония с цитратным буфером (5.3.2.2.10).

Подвижная фаза Б: тетрагидрофуран.

Подвижная фаза С: ацетонитрил.

Градиент: см. Таблицу 3.

Продолжительность: 45 мин.

Скорость потока: 0,8 мл/мин.

Объем инъекции: от 5 мкл до 50 мкл

Время анализа: 35 мин.

Диапазон длин волн: от 275 до 760 нм

Коэффициент разрешения: 4,8 нм

Скорость сбора данных: 1 спектр в секунду

Т а б л и ц а 3 — Градиентная программа

Время, мин	Подвижная Фаза А, %	Подвижная Фаза В, %	Подвижная Фаза С, %
0	80,0	10,0	10,0
2,50	80,0	10,0	10,0
30,0	5,0	48,0	47,0
35,0	5,0	48,0	47,0
45,0	80,0	10,0	10,0

5.3.5 Выполнение

5.3.5.1 Калибровочные растворы

Со стандартным исходным раствором Смесь 1 (5.3.3.2) и стандартным исходным раствором Смесь 2 (5.3.3.3), двумя сериями калибровочных растворов красителя в этиловом спирте с концентрацией 1 мг/л, 2 мг/л, 3 мг/л, 4 мг/л и 5 мг/л.

5.3.5.2 Положение

Жидкостную хроматографию следует продолжать в условиях, описанных в 5.3.4.3. Калибровочные растворы красителей смеси двух стандартных исходных растворов 1 и 2 (5.3.5.1) и соответствующего раствора согласно 8.1.3, 8.2.1, 8.3.1, 8.4.1, 8.5.1, 8.6.1, 8.7.1, 8.8.1 или 8.9.1 EN 71-10:2005, полученную этиловую фазу следует впрыскивать.

5.3.5.3 Качественное определение

При положительном обнаружении коэффициент чистоты пика должен достигать соответствия не менее 85%

5.3.6 Расчет концентрации аналита

Концентрацию красителя в спиртовом экстракте определяют по калибровочной кривой, построенной с помощью калибровочных растворов.

Концентрацию красителя в образце следует рассчитывать по следующему уравнению:

$$C_{\text{конц}} [\text{МГ/КГ}] = \frac{C_{\text{компресс,растворитель}} [\text{МГ/Л}]}{A} \times D \quad (2)$$

где $C_{\text{компресс, растворитель}}$ — концентрация антипирена в спиртовом экстракте;

A — масса испытуемого образца, в граммах (см., если применимо, 8.1.3, 8.2.1, 8.3.1, 8.4.1, 8.5.1, 8.6.1, 8.7.1, 8.8.1 или 8.9 в ГОСТ EN 71-10-20xx);

D — коэффициент разбавления; общий 10, но см. 8.5 стандарта ГОСТ EN 71-10-20xx для образцов игрушечного материала, состоящего из водных жидкостей.

5.3.7 Пределы и точность

Т а б л и ц а 4 — Пределы и точность

Вещество	Предел рабочей области мг/кг	Стандартное отклонение (RSD) % при 5 мг / л (эквивалентно 10 мг / кг в пробе)
Дисперсный синий 1	10	1,8
Дисперсный синий 3	10	4,9
Дисперсный синий 106	10	4,4
Дисперсный синий 124	10	2,2

Дисперсный желтый 3	10	0,3
Дисперсный оранжевый 3	10	1,6
Дисперсный оранжевый 37	10	2,8
Дисперсный красный 1	10	1,6
Дисперсный желтый 1	10	1,1
Дисперсный желтый 2	10	1,1
Дисперсный желтый 3	10	1,6
Дисперсный красный 9	10	1,4
Дисперсный фиолетовый 1	10	1,5
Дисперсный фиолетовый 3	10	1,0
Дисперсный красный 26	10	2,1
Дисперсный фиолетовый 49	10	1,4

Коэффициент корреляции (r): > 0,995

5.3.8 Дополнительная информация

5.3.8.1 Спектральная библиотека LC-DAD

Целесообразно создать спектральную библиотеку всех красителей, указанных в 5.3.2.1, с помощью обрабатывающего программного обеспечения, используемого для работы жидкостного хроматографа. Если возможно, следует документировать подробную информацию о времени удерживания и лямбда-макс каждого красителя вместе с данными о пиковом коэффициенте чистоты. Было обнаружено, что некоторые красители разделяются на два или более хроматографических пика.

Красители, о которых идет речь, были ЦИ. Кислотный красный 26, ЦИ. Дисперсный синий 3, ЦИ. Кислотный фиолетовый 49 и ЦИ Базовый фиолетовый 1. В попытке охарактеризовать эти пики в дополнение к методу LC-DAD, был разработан метод LC-MS. Условия, необходимые для проведения ЖХ-МС-анализа, подробно описаны в Приложении С.

5.3.9 Аналитический отчет

Аналитический отчет должен содержать следующую информацию:

- а) описание и идентификация испытуемой продукции и материалов;
- б) ссылка на настоящий стандарт;
- в) качественное обнаружение красителя в спиртовом экстракте исследуемого образца;
- г) количество каждого качественно обнаруженного красителя, выраженное в концентрации (мг/кг) в материале игрушки;
- д) проводился ли аудит и, если применимо, использованная процедура и ее результат;
- е) любое отклонение от установленной аналитической процедуры;
- ж) дата анализа.

5.4 Первичные ароматические амины

5.4.1 Краткое описание

Ароматические амины определяют в водных экстрактах материалов игрушек методом масс-селективной детекторной газовой хроматографии (ГХ-МС) с использованием метода калибровки внешним стандартом в сочетании с соответствующими внутренними стандартами.

5.4.2 Реактивы, реагенты и растворители

5.4.2.1 Реактивы

5.4.2.1.1 Бензидин

5.4.2.1.2 Анилин

5.4.2.1.3 2-Нафтиламин

5.4.2.1.4 3,3'-Дихлорбензидин

5.4.2.1.5 3,3'-Диметоксибензидин

5.4.2.1.6 3,3'-Диметилбензидин

5.4.2.1.7 2-Метоксианилин

5.4.2.1.8 о-толуидин

5.4.2.1.9 4-хлоранилин

5.4.2.2 Растворители и реагенты

5.4.2.2.1 Ацетонитрил

5.4.2.2.2 трет-Бутилметиловый эфир

5.4.2.2.3 н-гексан

5.4.2.2.4 Хромабонд ХТR (пористые кизельгуровые гранулы)

5.4.2.3 Стандартный исходный раствор (100 мг/л)

В мерную колбу объемом 100 мл от каждого ароматического амина (5.4.2.1) следует взвешивать по 0,1 мг (10 ± 1) каждого ароматического амина. Затем следует добавить 25 мл ацетонитрила (5.4.2.2.1) и тщательно перемешать до растворения. Для обеспечения полного растворения мерную колбу необходимо поместить в ультразвуковую ванну на 10 мин. Затем объем следует заполнить до отметки ацетонитрилом.

Стабильность смешанного стандартного раствора следует регулярно проверять. Он должен быть стабилен в течение 6 месяцев при условиях хранения в темном месте, и при температуре (4 ± 2) °С.

5.4.3 Устройства

5.4.3.1 Ультразвуковая ванна

5.4.3.2 Гомогенизатор

5.4.3.3 Центрифуга

5.4.3.4 Газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором

Перед анализом важно убедиться, что прибор ГХ-МС был полностью очищен, поскольку на определение ароматических аминов с использованием этого метода влияют другие загрязнения. Рекомендуется отключить вход пробы и использовать колонку, предназначенную для аминов.

Следующие условия ГХ-МС оказались подходящими для определения первичных ароматических аминов:

инжектор

Режим: без разделения 0,5 мин.

Газ-носитель: гелий 0,8 мл/мин.

Температура инжектора: 250°С

Объем инъекции: 2 мкл

Колонка: 5% дифенил/95% диметилполисилоксан (RTX-5-амин8) или эквивалент).

30 м × 0,25 мм (внутренний диаметр) × 0,25 мкм (толщина пленки)

Программа духовки: 60 °С (3 мин) – 7 °С/мин – 280 °С (4 мин) – 10 °С/мин – 300 °С (2 мин)

Детектор: МСД

Температура линии передачи: 280°С

Диапазон обнаружения детектора: от 70 м/з до 400 м/з

Ионы для количественного обнаружения

В качестве целевого иона для каждого из ароматических аминов необходимо выбрать молекулярный ион, за которым следуют два подтверждающих иона для подтверждения.

Таблица 5 — Целевые ионы и ионы подтверждения

Вещество	Целевые ионы, м/з	ионы подтверждения 1, м/з	ионы подтверждения 2, м/з
о-толуидин	106	107	77
2-Метоксианилин	108	123	80
4-Хлоранилин	127	129	92
2-Нафтиламин	143	115	116
Бензидин	184	183	185
Анилин	93	92	94
3,3'- Диметилбензидин	212	213	106
3,3'- Дихлорбензидин	252	254	126
3,3'- Диметоксибензидин	244	201	229

5.4.4 Выполнение

5.4.4.1 Калибровочные растворы

Из стандартного исходного раствора (5.4.2.3) получают серию калибровочных растворов смешанных ароматических аминов с концентрациями аминов 1 мг/л, 2,5 мг/л, 5 мг/л, 10 мг/л и 20 мг/л в трете. - Для производства бутилметилового эфира.

Калибровочные растворы следует готовить свежие ежедневно.

5.4.4.2 Положение

Приступают к газохроматографическому определению в условиях, описанных в 5.4.3.4. Калибровочные растворы (5.4.4.1) и соответствующий по 8.1.4, 8.2.2, 8.3.2, 8.4.2, 8.5.2, 8.6.2,

Должны быть введены 8.7.2, 8.8.2 или 8.9.2 стандарта ГОСТ EN 71-10-XXXX.

5.4.5 Расчет концентрации аналита

Концентрацию первичного ароматического амина в экстракте трет-бутилметилового эфира определяют с использованием калибровочной кривой, построенной с помощью калибровочных растворов.

Концентрацию первичного ароматического амина в образце следует рассчитывать по следующему уравнению:

$$C_{\text{конц}} [\text{МГ/КГ}] = \frac{C_{\text{компресс,растворитель}} [\text{МГ/Л}] \times V [\text{МЛ}]}{A} \quad (3)$$

где $C_{\text{компресс, растворитель}}$ – концентрация соответствующего первичного ароматического амина в экстракте трет-бутилметилового эфира;

A — масса испытуемого образца (см. 8.1.4, 8.2.2, 8.3.2, 8.4.2, 8.5.2, 8.6.2, 8.7.2, 8.8.2 или 8.9.2 ГОСТ EN 71-10:2005);

V – объем экстракта трет-бутилметилового эфира, мл.

5.4.6 Предельные значения и точность

Т а б л и ц а 6 — Предельные значения и точность

Вещество	Предел рабочей зоны, мг/кгз	RSD, % при 5 мг/л (эквивалентно 5 мг/кг в образец)	Восстановление, % при 2,5 мг/л
о-толуидин	5	3,7	93
2-Метоксианилин	5	3,2	95
4-Хлоранилин	5	3,8	87
2-Нафтиламин	5	2,3	84
Бензидин	5	3,2	85
Анилин	5	5,0	102
3,3'-Диметилбензидин	5	1,9	82
3,3'-Дихлорбензидин	5	2,6	81
3,3'-Диметоксибензидин	5	3,0	77

Коэффициент корреляции (r): > 0,995

5.4.7 Дополнительная информация

Из-за полярных свойств некоторых аминов для проведения этого анализа абсолютно необходимы идеальные хроматографические условия. Дериватизация экстракта материала игрушки с помощью трифторуксусного ангидрида (TFAA) или N-метил-бис-трифторацетамида (MBTFA) [N,N-бис-(трифторацетил)-метиламина] может быть полезной для решения этой проблемы.

При предварительном отборе проб и экстракции игрушечного материала в ожидании ароматических аминов существует вероятность того, что азокрасители также могут быть экстрагированы. Такие красители могут расщепляться на ароматические амины при ГХ-анализе. Если для первичного ароматического амина из окрашенного экстракта материала игрушки получен результат, превышающий предел рабочего диапазона, указанный в таблице 6, необходимо определить, не увеличилось ли содержание амина вследствие разложения азокрасителя. За исключением анилина, это может указывать на наличие азокрасителя, который запрещен европейским законодательством для игрушек из текстиля и кожаных изделий.

Примечания

Первичные ароматические амины также можно определять с использованием соответствующего метода.

5.4.8 Аналитический отчет

Аналитический отчет должен содержать следующую информацию:

- а) описание и идентификация испытуемой продукции и материалов;
- б) ссылка на настоящий стандарт;
- в) качественное обнаружение первичных ароматических аминов в экстракте трет-бутилметилового эфира испытуемой пробы;
- г) количество каждого качественно обнаруженного первичного ароматического амина, выраженное в виде концентрации (мг/кг) в материале игрушки;
- д) любое отклонение от установленной аналитической процедуры;
- е) дата анализа.

5.5 Мономеры и растворители

Примечание — Настоящий стандарт распространяется на мономеры и растворители с использованием шести методов (5.5.1–5.5.6).

5.5.1 Процедура для акриламида

5.5.1.1 Краткое описание

Акриламид определяют без подготовки проб и дериватизации в водных экстрактах материалов игрушек с использованием жидкостной хроматографии и диодно-матричного детектора (LC-DAD).

5.5.1.2 Стандарты

5.4.1.2.1 Акриламид

5.4.1.2.2 Стандартный исходный раствор акриламида в воде, 1000 мг/л.

5.5.1.3 Устройства

Жидкостный хроматограф с диодно-матричным детектором

Следующие условия LC-DAD оказались подходящими для анализа акриламида:

Колонка: C18, 100 Å, 5 мкм (или эквивалентная колонка)

250 мм × 3 мм

Температура колонки: 25 °С.

Подвижная фаза: Деионизированная вода.

Скорость потока: 0,85 мл/мин.

Объем инъекции: 100 мкл

Продолжительность: 10 мин.

Длина волны ДАД: 198 нм

5.5.1.4 Выполнение

5.5.1.4.1 Калибровочные растворы

Из стандартного исходного раствора (5.5.1.2.2) акриламида готовят серию калибровочных растворов в воде в концентрациях 0,02 мг/л, 0,04 мг/л, 0,08 мг/л, 0,2 мг/л и 0,4 мг/л. л.

5.5.1.4.2 Положение

Часть водной миграции, полученной в соответствии с 6.4 стандарта EN 71-10:2005, переносят во флакон автосамплера емкостью 2 мл и закрывают обжимной крышкой.

Жидкостно-хроматографическое определение следует продолжить в условиях, описанных в 5.5.1.3.

Калибровочные растворы (5.5.1.4.1) и водную миграцию необходимо ввести .

5.5.1.5 Расчет концентрации аналита

Концентрацию акриламида (мг/л) в водном растворе можно определить непосредственно с помощью калибровочной кривой, построенной с помощью калибровочных растворов.

5.5.1.6 Предельные значения и точность

Таблица 7 — Предельные значения и точность

Вещество	Граница рабочей зоны в водной миграции, мг/л	RSD, % при 0,02 мг/л
Акриламид	0,02	0,6

– Коэффициент корреляции (r): > 0,995

5.5.1.7 Аналитический отчет

Аналитический отчет должен содержать следующую информацию:

- а) описание и идентификация испытуемой продукции и материалов;
- б) ссылка на настоящий стандарт;
- в) результат анализа акриламида в водной миграции материала игрушки, мг/л;
- г) любое отклонение от установленной аналитической процедуры;
- д) дата анализа.

5.5.2 Методы получения фенола и бисфенола А

5.5.2.1 Краткое описание

Фенол и бисфенол А можно определять в водных экстрактах материалов игрушек методом жидкостной хроматографии с диодной матрицей и флуоресцентным детектором (LC-DAD-FLD).

5.5.2.2 Реактивы, реагенты и растворители

5.5.2.2.1 Реактивы

5.5.2.2.1.1 Фенол

Примечание — Фенол должен быть бесцветным или слегка желтоватым. Если цвет бледно-красный, вещество использовать нельзя.

5.5.2.2.1.2 Бисфенол А

5.5.2.2.2 Растворители

5.5.2.2.2.1 Метиловый спирт

5.5.2.2.3 Стандартные решения

5.5.2.2.3.1 Стандартный исходный раствор фенола (1000 мг/л)

(100±10) мг фенола отвешивают из расчета 1 мг в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в Метиловом спирте и затем объем необходимо заполнить до отметки Метиловым спиртом

5.5.2.2.3.2 Стандартный исходный раствор бисфенола А (1000 мг/л)

(100±10) мг бисфенола А отвешивают до 1 мг в мерной колбе вместимостью 100 мл, растворяют в метиловом спирте и затем доводят объем метиловым спиртом до метки.

5.5.2.3 Устройства

Жидкостный хроматограф с диодной матрицей и флуоресцентным детектором (ФЛД)

Было обнаружено, что следующие условия LC-DAD-FLD подходят для анализа фенола и бисфенола А.

доказано:

Колонка: C18, 100 Å; 5 мкм (или эквивалентный столбец),

250 мм × 4 мм

Температура колонки: 20 °С.

Подвижная фаза: метанол: вода = 65:35; изократический

Скорость потока: 0,8 мл/мин.

Объем инъекции: 40 мкл

Детекторы:

Для фенола: DAD: 274 нм.

Для бисфенола А: FLD: длина волны возбуждения $E_x = 275$ нм,

Длина волны излучения $E_m = 313$ нм

Примечание — Оба детектора подключаются последовательно, сначала DAD.

5.5.2.4 Выполнение

5.5.2.4.1 Калибровочные растворы

Примечание — Водные растворы фенола и бисфенола А должны быть стабильны при условиях хранения в темноте, и при температуре (4 ± 2) °С до 3 недель.

5.5.2.4.1.1 Фенол

Из стандартного исходного раствора фенола (5.5.2.2.3.1) представляет собой серию калибровочных растворов фенола в воде с концентрациями 1 мг/л, 3 мг/л, 7,5 мг/л, 15 мг/л и 45 мг/л.

5.5.2.4.1.2 Бисфенол А

Стандартный исходный раствор бисфенола А (5.5.2.2.3.2) представляет собой серию калибровочных растворов бисфенола А в воде с концентрациями 0,01 мг/л, 0,05 мг/л, 0,1 мг/л, 0,2 мг/л и 0,5 мг/л. мг/л.

5.5.2.4.2 Положение

Часть водной миграции, полученная в соответствии с 6.4 EN 71-10:2005, или соответствующий экстракт, полученный в соответствии с 8.2.3, 8.5.3, 8.7.3 или 8.9.3 EN 71-10:2005, предназначена для растворить в 2 мл. Перенесите в пробирку автосамплера и закройте ее обжимной крышкой. Приступают к жидкостному хроматографическому определению в условиях, описанных в 5.5.2.3. Калибровочные растворы (5.5.2.4.1) и водную миграцию необходимо ввести микрошприцем .

5.5.2.5 Расчет концентрации аналита

Концентрацию фенола и бисфенола А в водном растворе (мг/л) или концентрацию фенола (в качестве консерванта) в экстракте (мг/л) необходимо определять непосредственно по калибровочной кривой, построенной с использованием калибровочных растворов.

Массовую концентрацию фенола (как консерванта) в образце можно рассчитать по следующему уравнению:

$$C_{\text{конц}}[\text{мг/кг}] = \frac{C_{\text{компресс,растворитель}}[\text{мг/л}]}{A} \times 15 \quad (4)$$

где $C_{\text{компресс, растворитель}}$ — концентрация фенола в экстракте;

A — масса испытуемой пробы, взятой для анализа (см. 8.2.3, 8.5.3, 8.7.3 или 8.9.3 EN 71-10:2005).

5.5.2.6 Предельные значения и точность

Т а б л и ц а 8 — Предельные значения и точность

Соединение	Предельное значение в водной вытяжке, мг/л	RSD, %
Фенол (как мономер)	15	0,3 при 15 мг/л
Фенол (в качестве консерванта)	10 мг/кг (Граница рабочей зоны из игрушечного материала)	
Бисфенол А	0,1	1,5 при 0,03 мг/л

– Коэффициент корреляции (r): > 0,995

5.5.2.7 Аналитический отчет

Аналитический отчет должен содержать следующую информацию:

- а) описание и идентификация испытуемой продукции и материалов;
- б) ссылка на настоящий стандарт;
- в) Результат анализа на фенол и бисфенол А в водной среде материала игрушки, концентрация указана в мг/л, или

Результат анализа на фенол (в качестве консерванта), концентрация в мг/кг;

- г) любое отклонение от установленной аналитической процедуры;
- д) дата анализа.

5.5.3 Процедура для формальдегида

5.5.3.1 Краткое описание

Формальдегид реагирует с пентан-2,4-дионом (ацетилацетоном) в присутствии ацетата аммония с образованием 3,5-диацетил-1,4-дигидролутидина. Поглощение измеряют при длине волны 410 нм. Если содержание формальдегида превышает предел, установленный в ГОСТ XXXX, для подтверждения используется ультрафиолетовая спектроскопия (УФ-спектроскопия).

5.5.3.2 Реактивы, реагенты и растворители

5.5.3.2.1 Ацетат аммония безводный

5.5.3.2.2 Ледяная уксусная кислота ($\rho = 1,05$)

5.5.3.2.3 Пентан-2,4-дион

5.5.3.2.4 Кислота хлористоводородная, 1 моль/л

5.5.3.2.5 Раствор натрия гидроксида (натра едкого), 1 моль/л

5.5.3.2.6 Раствор крахмала свежеприготовленный, 2 г/л.

5.5.3.2.7 Раствор формальдегида, от 370 до 400 г/л.

5.5.3.2.8 Стандартный раствор йода, 0,05 моль/л

5.5.3.2.9 Стандартный раствор тиосульфата натрия, 0,1 моль/л

5.5.3.2.10 Пентан-2,4-дионовый реагент

Растворить в 25 мл воды в мерной колбе вместимостью 100 мл:

- 15,0 г безводного ацетата аммония;
- 0,3 мл ледяной уксусной кислоты;
- 0,2 мл пентан-2,4-диона.

Объем необходимо заполнить водой до отметки. Этот реагент должен быть свежеприготовленным.

5.5.3.2.11 Реагент без пентан-2,4-диона

Растворить в 25 мл воды в мерной колбе вместимостью 100 мл:

- 15,0 г безводного ацетата аммония;
- 0,3 мл Ледяной уксусной кислоты.

Объем необходимо заполнить водой до отметки.

5.5.3.3 Стандартные решения

5.5.3.3.1 Стандартизированный исходный раствор формальдегида

5,0 мл раствора формальдегида (5.5.3.2.7) переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят водой до метки.

Непосредственно перед применением концентрацию этого раствора определяют следующим образом:

Для стандартизации этого -исходного раствора переносят 10,0 мл стандартного исходного раствора в мерную колбу и добавляют 25,0 мл стандартного раствора йода (5.5.3.2.8) и 10,0 мл раствора гидроксида натрия (5.5.3.2.5). Мерную колбу следует оставить на 5 минут.

С помощью 11,0 мл соляной кислоты (5.5.3.2.4) необходимо подкислить и удалить избыток йода титрованием тиосульфатом натрия. Определить стандартный раствор (5.5.3.2.9) и 0,1 мл раствора крахмала (5.5.3.2.6) в качестве индикатора.

Примечание — Раствор крахмала добавляют, как только титруемый раствор приобретает бледно-соломенно-желтый цвет. Теоретически 1,0 мл израсходованного 0,05-молярного стандартного раствора йода эквивалентно 1,5 мг формальдегида.

5.5.3.3.2 Разбавленный стандартный раствор формальдегида

С помощью пипеток и мерных колб разбавляют аликвотную часть стандартизированного исходного раствора формальдегида (5.5.3.3.1) водой в 20 раз по объему; Затем аликвотную часть этого второго раствора необходимо разбавить в 100 раз по объему так, чтобы 1,0 мл конечного раствора содержало примерно 0,001 мг формальдегида.

Необходимо рассчитать фактическую концентрацию формальдегида (мг/л).

Этот раствор должен быть свежеприготовленным.

5.5.3.4 Устройства

5.5.3.4.1 Спектрометр, пригодный для измерения экстинкции с кюветами с длиной оптического пути 10 мм при длине волны 410 нм.

5.5.3.4.2 Ультрафиолетовый спектрофотометр с диапазоном измерений от 300 до 500 нм (требуется для этапов подтверждения).

5.5.3.4.3 Водяная баня, способная поддерживать температуру (60 ± 2) °С.

5.5.3.5 Выполнение

5.5.3.5.1 Общие сведения

Два параллельных определения должны быть проведены для водной миграции в течение 24 часов после экстракции.

5.5.3.5.2 Калибровочные растворы

Переносят 5,0 мл, 10,0 мл, 15,0 мл, 20,0 мл и 25,0 мл разбавленного стандартного раствора формальдегида (5.5.3.3.2) в серию колб Эрленмейера вместимостью 50 мл. К содержимому каждой колбы Эрленмейера добавляют по 5,0 мл реагента пентан-2,4-диона (5.5.3.2.10) и доводят объем водой до 30,0 мл.

Необходимо рассчитать концентрацию формальдегида (мг/л) в этих растворах.

5.5.3.5.3 Образец раствора

В колбу Эрленмейера емкостью 50 мл добавляют 5,0 мл водной миграции, полученной согласно 6.4 EN 71-10:2005, 5,0 мл пентан-2,4-дионового реагента (5.5.3.2.10) и 20,0 мл воды.

5.5.3.5.4 Эталонный раствор

В колбу Эрленмейера емкостью 50 мл добавляют 5,0 мл водного мигрота, полученного согласно 6.4 EN 71-10:2005, 5,0 мл реагента без пентан-2,4-диона (5.5.3.2.11) и 20 г. Добавляют 0. мл воды.

Примечание — Возможное влияние окрашенных веществ на водную миграцию можно устранить с помощью этого эталонного раствора.

5.5.3.5.5 Контрольный раствор

В колбу Эрленмейера вместимостью 50 мл добавляют 25,0 мл воды и 5,0 мл пентан-2,4-дионового реагента (5.5.3.2.10).

Примечание — Это решение необходимо для создания калибровочной кривой.

5.5.3.5.6 Положение

Калибровочные растворы (5.5.3.5.2) встряхивают в течение примерно 15 с, затем колбы Эрленмейера ставят на

Погрузить в водяную баню при температуре $(60 \pm 2) ^\circ\text{C}$ на 10 мин \pm 10 с. Затем колбы Эрленмейера остудить на бане с ледяной водой, не менее 2 минут.

Растворы необходимо перенести в измерительные кюветы спектрометра (см. 5.5.3.4.1). Поглощение каждого калибровочного раствора необходимо измерять при длине волны 410 нм с водой в эталонной кювете.

Образец раствора (5.5.3.5.2), эталонный раствор (5.5.3.5.4) и контрольный раствор (5.5.3.5.5) следует встряхивать в течение примерно 15 с. Затем колбы Эрлен-

мейера следует погрузить в термостатируемую водяную баню при температуре (60 ± 2) °С на 10 мин \pm 10 с. Затем колбам Эрленмейера следует дать остыть на бане с ледяной водой, не менее 2 минут.

Растворы необходимо перелить в мерные кюветы (см. 5.5.3.4.1). Поглощение образца раствора при 410 нм следует сравнить с эталонным раствором в измерительной кювете (A1). Если измеренное поглощение выходит за пределы диапазона, охватываемого калибровочными растворами, измерение необходимо повторить с более разбавленным раствором образца и раствором сравнения, разбавленным в той же степени.

Поглощение контрольного раствора измеряют с водой в эталонной измерительной кювете (A2).

Измерения поглощения следует проводить в течение 35–60 минут с момента помещения колб Эрленмейера на водяную баню при температуре 60 °С.

5.5.3.6 Расчет концентрации аналита

Используя значения коэффициента экстинкции, полученные из калибровочных растворов, необходимо построить калибровочную кривую после вычитания значения контрольного раствора (A2).

A2 следует вычесть из A1, а концентрацию (C) формальдегида в растворе пробы следует вычесть из этого значения.

Прочтите калибровочную кривую.

Содержание формальдегида в водном мигрированном Cs рассчитывается по следующему уравнению:

$$C_s [\text{мг/л}] = C \times 5 \quad (5)$$

где C – концентрация формальдегида в растворе пробы (мг/л);

5 – коэффициент разбавления раствора пробы.

Этот результат должен быть выражен с точностью до двух десятичных знаков.

5.5.3.7 Подтверждение

5.5.3.7.1 Требование подтверждения

Если концентрация формальдегида в водном растворе превышает 2,5 мг/л (см. таблицу 2 D стандарта ГОСТ XXXX-20XX), то определение необходимо подтвердить с помощью УФ-спектрофотометра.

5.5.3.7.2 Стандартный спектр

Во время приготовления производного формальдегида (см. 5.5.3.5.6) сканируют калибровочный раствор объемом 10,0 мл от 300 до 500 нм. Положение и значение

поглощения в максимуме пика должны быть записаны и рассчитано соотношение измерений поглощения, измеренных с шагом 20 нм на каждой стороне пика.

Спектр должен удовлетворять следующим условиям:

- а) максимальное поглощение в диапазоне от 408 нм до 411 нм;
- б) спектр, стремящийся к нулевому ослаблению ниже 320 нм, менее 0,02 единиц поглощения.

Примеры ожидаемых коэффициентов затухания приведены в Таблице 9.

Максимальное поглощение: 410 нм

Т а б л и ц а 9 — Примеры коэффициентов затухания на соответствующих длинах волн

пара длин волн, нм	Соотношение
370/410	0,520 ± 0,02
390/410	0,843 ± 0,01
430/410	0,802 ± 0,01
450/410	0,386 ± 0,02

5.5.3.7.3 Образец спектра

Необходимо записать спектр раствора образца в диапазоне от 300 до 500 нм и определить максимумы поглощения и коэффициенты поглощения. Эти соотношения должны находиться в пределах ± 5% от значений, полученных с помощью калибровочного раствора объемом 10,0 мл. Если этот критерий соблюдается, определенное содержание формальдегида подтверждается.

5.5.3.8 Проверка и ограничение

Этот метод был проверен в кольцевом тесте с экстрактами бумаги и картона в горячей и холодной воде (см. EN 1541). Предельное значение формальдегида в качестве мономера при водной миграции материала игрушки составляет 2,5 мг/л.

5.5.3.9 Аналитический отчет

Аналитический отчет должен содержать следующую информацию:

- а) описание и идентификация испытуемой продукции и материалов;
- б) ссылка на настоящий стандарт;
- в) среднее значение аналитического результата для формальдегида в водной среде материала игрушки, выраженное в концентрации в мг/л;
- г) было ли сделано подтверждение, и если да, то его результат;
- д) любое отклонение от установленной аналитической процедуры;

е) дата отбора пробы;

ж) дата анализа.

5.5.4 Процедура для трихлорэтилена и дихлорметана

5.5.4.1 Краткое описание

Трихлорэтилен и дихлорметан определяют в водных экстрактах материалов игрушек методом парофазной газовой хроматографии с детектором электронного захвата (HS-GC-ECD).

5.5.4.2 Реактивы, реагенты и растворители

5.5.4.2.1 Реактивы

5.5.4.2.1.1 Трихлорэтилен

5.5.4.2.1.2 Дихлорметан

5.5.4.2.2 Реагенты и растворители

5.5.4.2.2.1 Ацетон

5.5.4.2.2.2 Хлорид натрия

5.5.4.2.3 Стандартный исходный раствор

Стандартный исходный раствор готовят в мерной колбе вместимостью 100 мл путем разбавления объема каждого из веществ, перечисленных в таблице 10, ацетоном.

Концентрацию каждого вещества следует рассчитывать с использованием соответствующей плотности в мг/мл.

Т а б л и ц а 10 — Концентрация соединения в стандартном исходном растворе

Соединение	Объем, мкл	Плотность, г/мл	Концентрация, мг/мл
Трихлорэтилен	100	1,476	1,48
Дихлорметан	300	1,325	3,98

Примечание — Водный раствор можно хранить в темноте при температуре $(4 \pm 2) ^\circ\text{C}$ в течение 3 недель.

5.5.4.3 Устройства

5.5.4.3.1 Пробоотборник свободного пространства

Температура духовки: $95 ^\circ\text{C}$

Температура иглы: $95 ^\circ\text{C}$

Температура линии передачи: $110 ^\circ\text{C}$

Время цикла: 61 мин.

Термостатический период: 120 мин.

Время повышения давления: 2,0 мин.

Время инъекции: 0,04 мин.

5.5.4.3.2 Газовый хроматограф с детектором электронного захвата

Условия ГХ-ЭЗД подходящие для анализа трихлорэтилена и дихлорметана:

Инжектор:

Режим: без разделения 1 мин.

Газ-носитель: азот

Температура инжектора: 200°C

Колонка: 6% цианопропилфенил/94% диметилполисилоксан (или эквивалентная колонка), 75 м × 0,53 мм (внутренний диаметр) × 3 мкм (толщина пленки)

Программа духовки: 40 °C (5 мин) – 2 °C/мин – 65 °C – 0 мин – 10 °C/мин – 200 °C (5 мин)

Детектор: ЭЦД

Температура детектора: 300°C

Дополнительный поток газа: Аргон/Метан

Продолжительность: 36 мин.

5.5.4.4 Выполнение

5.5.4.4.1 Калибровочные растворы

Из стандартного исходного раствора (5.5.4.2.3) готовят серию стандартных рабочих растворов, разбавляя 0,5 мл, 1,0 мл, 2,0 мл, 5,0 мл и 10,0 мл и доливая ацетон до объема 100 мл.

Затем следует приготовить серию калибровочных растворов, разбавляя по 50 мкл каждого стандартного рабочего раствора и доводя его водой до 100 мл.

5.5.4.4.2 Положение

10,0 мл водной миграции, полученной в соответствии с 6.4 стандарта ГОСТ EN 71-10-XXXX, переносят в пробирку автосамплера емкостью 20 мл и добавляют 5 г хлорида натрия. Пробирку автосамплера следует немедленно закрыть обжимной крышкой и встряхнуть для насыщения раствора солью. Калибровочные растворы (5.5.4.4.1) следует обрабатывать таким же образом.

Анализ HS-GC-ECD следует проводить в условиях, описанных в 5.5.4.3.

5.5.4.5 Расчет концентрации аналита

Концентрацию анализа(ов) в водном растворе (мг/л) следует определять непосредственно по калибровочной кривой, построенной с использованием калибровочных растворов.

5.5.4.6 Предельные значения и точность

Таблица 11 - Предельные значения и точность

Соединение	Предельное значение водной миграции, мг/л	RSD, %
Трихлорэтилен	0,02 (граница рабочей зоны)	1,4 при 0,013 мг/л
Дихлорметан	0,06	3,0 при 0,04 мг/л

– Коэффициент корреляции (r): > 0,995

5.5.4.7 Аналитический отчет

Аналитический отчет должен содержать следующую информацию:

- а) описание и идентификация испытуемой продукции и материалов;
- б) ссылка на настоящий стандарт;
- в) Результат анализа на трихлорэтилен и дихлорметан в водной среде материала игрушки, выраженный в концентрации в мг/л;
- г) любое отклонение от установленной аналитической процедуры;
- д) дата анализа.

5.5.5 Методы для метилового спирта , толуола, этилбензола, ксилола и циклогексанола

5.5.5.1 Краткое описание

Метилловый спирт , толуол, этилбензол, ксиллол (все изомеры) и циклогексанол определяют в водных экстрактах материалов игрушек методом парофазной газовой хроматографии с масс-селективным детектором .

5.5.5.2 Реактивы, реагенты и растворители

5.5.5.2.1 Реактивы

5.5.5.2.1.1 Метилловый спирт

5.5.5.2.1.2 Толуол

5.5.5.2.1.3 Этилбензол

5.5.5.2.1.4 Ксиллол (все изомеры)

5.5.5.2.1.5 Циклогексанон

5.5.5.2.2 Реагенты и растворители

5.5.5.2.2.1 Хлорид натрия

5.5.5.2.2.2 Ацетон

5.5.5.2.3 Стандартные исходные растворы

Аналиты, определяемые этим аналитическим методом, можно разделить на две группы. Для каждой группы приготовьте стандартный исходный раствор, разбавив объем соответствующего соединения, указанного в Таблице 12, ацетоном в мерной колбе емкостью 100 мл. Концентрацию каждого соединения в мг/мл следует рассчитывать, используя плотность соответствующего соединения.

Т а б л и ц а 12 — Приготовление стандартных исходных растворов

Соединение	Объем, мл	Плотность, г/мл	Концентрация, мг/мл
Группа 1: толуол, этилбензол, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол и циклогексанон			
Толуол	3,0	0,865	25,9
Этилбензол	2,0	0,867	17,3
о-ксилол	2,0	0,870	17,4
м-ксилол	2,0	0,868	17,4
п-ксилол	2,0	0,866	17,3
Циклогексанон	3,0	0,947	28,4
Группа 2: метанол			
Метиловый спирт	5,0	0,791	39,6

5.5.5.3 Устройства

5.5.5.3.1 Пробоотборник свободного пространства

Температура духовки: 95°C

Температура иглы: 95°C

Температура линии передачи: 110°C

Продолжительность цикла 61 мин.

Термостатический период: 120 мин.

Время повышения давления: 2,0 мин.

Время инъекции: 0,04 мин.

5.5.5.3.2 Газовый хроматограф с масс-селективным детектором

Условия, подходящие для анализа метилового спирта, ароматических углеводородов и циклогексанона:

Инжектор:

Режим: Разделение 1:5

Газ-носитель: гелий

Температура инжектора: 220°C

Колонка: полиэтиленгликоль (или эквивалентная колонка), 60 м × 0,32 мм (внутренний диаметр) × 0,5 мкм (толщина пленки). Программа термостатирования: 40 °C (10 мин) – 4 °C/мин – 110 °. C – 0 мин – 8 °C/мин – 230 °C (10 мин)

Детектор: МСД

Температура линии передачи: 250°C

Режим: SIM

Продолжительность: 52 мин.

Т а б л и ц а 13 — Отдельные ионы

Соединение	Отдельные ионы, м/з
метанол	29; 32; 31
толуол	65; 91; 92
этилбензол	71; 91; 106
о-ксилол	91; 105; 106
м-ксилол	91; 105; 106
п-ксилол	91; 105; 106
Циклогексанон	55; 69; 98

5.5.5.4 Выполнение

5.5.5.4.1 Калибровочные растворы

5.5.5.4.1.1 Группа 1: Толуол, этилбензол, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол и циклогексанон.

Из стандартных исходных растворов (5.5.5.2.3) группы 1 готовят один, разводя 0,1 мл, 0,25 мл, 0,5 мл, 1,0 мл и 2,0 мл ацетоном до 10 мл. Получают ряд стандартных рабочих растворов.

Затем следует приготовить серию калибровочных растворов, разбавив 50 мкл каждого стандартного рабочего раствора водой до 100 мл.

5.5.5.4.1.2 Группа 2: Метиловый спирт

Готовят серию из исходного стандартного раствора группы 2 (5.5.5.2.3), разбавляя 0,1 мл, 0,25 мл, 0,5 мл, 1,0 мл и 2,0 мл водой до 10 мл с получением стандартных рабочих растворов.

Затем это делается путем разбавления 100 мкл каждого стандартного рабочего раствора водой.

Приготовьте серию калибровочных растворов по 100 мл.

5.5.5.4.2 Положение

10,0 мл водной миграции, полученной в соответствии с 6.4 ГОСТ EN 71-10-XXXX, переносят в пробирку автосамплера емкостью 20 мл и добавляют 5 г хлорида натрия. Пробирку автосамплера следует немедленно закрыть обжимной крышкой и встряхнуть для насыщения раствора хлоридом натрия. Калибровочные растворы (5.5.5.4.1) следует обрабатывать таким же образом.

Примечание — Если присутствует высокая концентрация циклогексанона и/или линейный диапазон калибровочной кривой превышен, необходимо разбавление водного раствора. В таких случаях необходимо убедиться, что объем разбавленной водной миграции, передаваемой в пробирку автосамплера, ограничен 10 мл.

Анализ газового пространства следует проводить в условиях, описанных в 5.5.5.3.

5.5.5.5 Расчет концентрации аналита

Концентрацию аналита(ов) в водном растворе (мг/л) следует определять непосредственно по калибровочной кривой, построенной с использованием калибровочных растворов.

Примечание — Важно убедиться, что линейный диапазон калибровочных растворов не был превышен.

5.5.5.6 Предельные значения и точность

Т а б л и ц а 14 — Предельные значения и точность

Соединение	Предельное значение водной миграции, мг/л	RSD, % при 0,9 мг/л
Толуол	2,0	9,0

Этилбензол	1,0	8,5
о-ксилол	2,0 (в целом)	7,9
м-ксилол		8,1
п-ксилол		8,0
Циклогексанон	46	8,1
Метанол	5,0	4,2 (при 7,9 мг/л)

– Коэффициент корреляции (r): > 0,995

5.5.5.7 Аналитический отчет

Аналитический отчет должен содержать следующую информацию:

- а) описание и идентификация испытуемой продукции и материалов;
- б) ссылка на настоящий стандарт;
- в) результат анализа на метанол, толуол, этилбензол, ксилол и циклогексанон в водной миграции материала игрушки, выраженный в концентрации в мг/л;
- г) любое отклонение от установленной аналитической процедуры;
- д) дата анализа.

5.5.6 Процедура для 2-метоксиэтилацетата, 2-этоксиэтанола, 2-этоксиэтилацетата,

Бис-(2-метоксиэтил) эфир, 2-метоксипропилацетат, стирол, 3,5,5-триметил-2-циклогексен-1-он и нитробензол

5.5.6.1 Краткое описание

2-Метоксиэтилацетат, 2-этоксиэтанол, 2-этоксиэтилацетат, бис-(2-метоксиэтил) эфир, 2-метоксипропилацетат, стирол, 3,5,5-триметил-2-циклогексен-1-он и нитробензол находятся в составе водной миграции материалов игрушки определяют твердофазной экстракцией и газовой хроматографией с масс-селективным детектором

Примечание — Метод для фенола и бисфенола А (5.5.2) также пригоден для определения 3,5,5-Триметил-2-циклогексен-1-он (изофорон).

5.5.6.2 Реактивы, реагенты и растворители

5.5.6.2.1 Реактивы

5.5.6.2.1.1 2-Метоксиэтилацетат

5.5.6.2.1.2 2-этоксиэтанол

5.5.6.2.1.3 2-этоксиэтилацетат

5.5.6.2.1.4 Бис(2-метоксиэтиловый) эфир

5.5.6.2.1.5 2-метоксипропилацетат

5.5.6.2.1.6 Стирол

5.5.6.2.1.7 3,5,5-триметил-2-циклогексен-1-он (изофорон)

5.5.6.2.1.8 Нитробензол

5.5.6.2.2 Реагенты и растворители

5.5.6.2.2.1 Ацетон

5.5.6.2.2.2 Этилацетат

5.5.6.2.2.3 Сульфат натрия

5.5.6.2.3 Стандартный исходный раствор

Стандартный исходный раствор следует приготовить в мерной колбе емкостью 100 мл путем разбавления ацетоном объемов, указанных в таблице 15 для каждого соединения. Концентрацию каждого соединения в мг/мл следует рассчитывать с использованием соответствующей плотности.

Таблица 15 — Приготовление стандартного исходного раствора

Соединение	Объем, мл	Плотность, г/мл	Концентрация, мг/мл
2-Метоксиэтилацетат	100	1,009	1,01
2-Этоксиэтанол	100	0,930	0,93
2-этоксиэтилацетат	100	0,975	0,97
Бис(2-метоксиэтил) эфир	100	0,937	0,94
2- Метоксипропилацетат	100	0,960	0,96
Стирол	200	0,909	1,82
3,5,5-Триметил-2- циклогексен-1-он (изофорон)	600	0,923	5,54
Нитробензол	50	1,196	0,60

5.5.6.3.1 Твердофазный картридж (пробирка для ТФЭ)

Полярный модифицированный сополимер полистирола и дивинилбензола, по 6 мл по 500 мг, или эквивалентная упаковка.

5.5.6.3.2 Газовая хроматография с масс-селективным детектором

Следующие условия ГХ-МС оказались подходящими:

Инжектор:

Режим: без разделения 1 мин.

Газ-носитель: гелий

Температура инжектора: 250°C

Объем инъекции: (1–2) мкл

Колонка: полиэтиленгликоль (или эквивалентная колонка), 60 м × 0,32 мм (внутренний диаметр) × 0,5 мкм (толщина пленки)

Программа духовки: 50 °С (2 мин) – 5 °С/мин – 260 °С – 2 мин

Детектор: МСД

Температура линии передачи: 260°C

Режим: SIM

Продолжительность: 46 мин.

Т а б л и ц а 16 — Отдельные ионы

Соединение	Отдельные ионы, м/з
2-метоксиэтилацетат	43; 45; 58; 73
2-этоксиэтанол	43; 59
2-этоксиэтилацетат	39; 43; 72; 87
бис(2-метоксиэтил)эфир	45; 58; 59; 73; 89
2-метоксипропилацетат	43; 45; 58; 72; 87
стирол	51; 78; 104
3,5,5-триметил-2-циклогексен-1-он (изофорон)	82; 95; 138
Нитробензол	77; 93; 123

5.5.6. Выполнение

5.5.6.4.1 Калибровочные растворы

Разбавленный исходный раствор стандарта готовят путем разбавления 5 мл исходного стандартного раствора (5.5.6.2.3) дихлорметаном до 100 мл.

Серию калибровочных растворов следует приготовить из разбавленного исходного стандартного раствора путем разведения 0,1 мл, 0,25 мл, 0,5 мл, 1,0 мл и 2,0 мл дихлорметаном до 100 мл.

5.5.6.4.2 Твердофазная экстракция (ТФЭ)

Картридж необходимо кондиционировать примерно 4 мл воды. Необходимо избегать высыхания картриджа перед следующим этапом работы.

50 мл водной миграции, полученной в соответствии с пп. 6.4 стандарта ГОСТ EN 71-10-XXXX, пропускают через кондиционированный картридж для ТФЭ в вакууме. Скорость потока не должна превышать 5 мл/мин.

Каждый картридж следует промыть пять раз по 1 мл этилацетата. Каждая аликвота должна оставаться на колонке от 30 с до 1 мин. Элюированный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и дополняют объем дихлорметаном до отметки.

Часть этого раствора следует перенести во флакон автосамплера, который следует закрыть обжимной крышкой.

5.5.6.4.3 Положение

Газохроматографическое определение должно проводиться в условиях, описанных в 5.5.6.3.2. Калибровочные растворы (5.5.6.4.1) и раствор пробы, приготовленные в соответствии с 5.5.6.4.2, необходимо ввести микрошприцем.

Примечания

1 Калибровочные растворы не следует подвергать твердофазной экстракции перед анализом.

2 Может потребоваться дальнейшее разбавление раствора пробы, особенно если присутствует высокая концентрация изофорона и/или линейный диапазон калибровочной кривой превышен.

5.5.6.5 Расчет концентрации аналита

Концентрацию аналита(ов) в растворяющем экстракте водной миграции (мг/л) следует определять непосредственно по калибровочной кривой, построенной с использованием калибровочных растворов.

Примечание — Важно убедиться, что линейный диапазон калибровочных растворов не был превышен.

5.5.6.6 Предельные значения и точность

Т а б л и ц а 17 — Предельные значения и точность

Соединение	Предельное значение водной миграции мг/л	RSD ^a % при 0,05 мг/л
2-метоксиэтилацетат	0,5 (всего) ^b	4,9

2-этоксиэтанол		4,1
2-этоксиэтилацетат		1,9
бис(2-метоксиэтил)эфир		3,4
2-метоксипропилацетат		3,4
стирол	0,75	9,6
3,5,5-триметил-2-циклогексен-1-он (изофорон)	3,0	3,1
Нитробензол	0,02 (Граница рабочей зоны)	4,8 при 0,025 мг/л
<p>^a Данные RSD были получены в результате экспериментов с 200 мл водного экстракта, полученного в результате твердофазной экстракции.</p> <p>^b Каждый эфир гликоля или ацетат гликолевого эфира следует определять индивидуально, если его концентрация превышает 0,05 мг/л.</p>		

– Коэффициент корреляции (r): > 0,995

5.5.6.7 Аналитический отчет

Аналитический отчет должен содержать следующую информацию:

- а) описание и идентификация испытуемой продукции и материалов;
- б) ссылка на настоящий стандарт;
- в) результат анализа на эфиры гликолей, ацетаты эфиров гликолей, стирол, 3,5,5-триметил-2-циклогексен-1-он и нитробензол в водной среде материала игрушки, выраженную в виде концентрации в мг/л. ;
- г) любое отклонение от установленной аналитической процедуры;
- д) дата анализа.

5.6 Средства защиты древесины

5.6.1 Краткое описание

Консерванты для древесины определяются в ацетилированных экстрактах материалов деревянных игрушек методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата путем калибровки по внутренним стандартам.

5.6.2 Реактивы, реагенты и растворители

5.6.2.1 Реактивы

- 5.6.2.1.1 2,4-Дихлорфенол*) (2,4-ДКП)
- 5.6.2.1.2 2,3,4-Трихлорфенол (2,3,4-ТКФ), внутренний стандарт
- 5.6.2.1.3 2,4,6-Трихлорфенол*) (2,4,6-ТКФ)
- 5.6.2.1.4 2,4,5-Трихлорфенол*) (2,4,5-ТКФ)
- 5.6.2.1.5 2,3,4,6-Тетрахлорфенол*) (2,3,4,6-ТеСР)
- 5.6.2.1.6 Пентахлорфенол (ПХФ)
- 5.6.2.1.7 Линдан
- 5.6.2.1.8 Цифлутрин, смесь изомеров
- 5.6.2.1.9 Циперметрин, смесь изомеров
- 5.6.2.1.10 Дельтаметрин
- 5.6.2.1.11 Перметрин, смесь цис- и транс-изомеров (1:3)

5.6.2.2 Реагенты и растворители

- 5.6.2.2.1 Карбонат калия
- 5.6.2.2.2 Ортофосфорная кислота
- 5.6.2.2.3 Н-гексан
- 5.6.2.2.4 Уксусный ангидрид
- 5.6.2.2.5 Этиловый спирт
- 5.6.2.2.6 Ледяная уксусная кислота

5.6.2.2.7 Раствор этилового спирта с уксусной кислотой (90:10, по объему)

Тщательно смешивают 900 мл этилового спирта (5.6.2.2.5) и 100 мл ледяной уксусной кислоты (5.6.2.2.6).

5.6.2.2.8 Раствор карбоната калия (0,1 М)

Отвесьте примерно 13,8 г карбоната калия до 0,1 г в мерную колбу вместимостью 1000 мл и наполните мерную колбу до метки водой. Его необходимо тщательно перемешать.

5.6.3 Стандартные решения

Примечание — Концентрированные и разбавленные стандартные растворы должны быть стабильны в течение двух недель при хранении при температуре (4 ± 2) °С в емкостях из темного стекла, в темном месте. Цифлутрин, циперметрин, дельтаметрин и перметрин нестабильны при дневном свете.

5.6.3.1 Стандарт концентрированной деформации 1

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают по (14 ± 1) мг цифлутрина (5.6.2.1.8) и циперметрина (5.6.2.1.9) и (25 ± 1) мг дельтаметрина (5.6.2.1.10) и пер-

*) В ГОСТ XXX нет требований к этому веществу.

метрин (5.6.2.1.11) отвешивается до 0,1 мг. Затем долейте до метки раствор этанол-уксусной кислоты (5.6.2.2.7) и тщательно перемешайте.

5.6.3.2 Концентрированный исходный стандарт 2.

В мерную колбу объемом 100 мл следует добавить (16 ± 1) мг 2,4-DCP (5.6.2.1.1) до 0,1 мг. Объем необходимо заполнить раствором этанол-уксусной кислоты до полной отметки и тщательно перемешать содержимое.

5.6.3.3 Стандарт концентрированной деформации 3

В мерную колбу вместимостью 50 мл добавляют по (17 ± 1) мг 2,3,4,6-TeCP (5.6.2.1.5) и ПХФ (5.6.2.1.6), (25 ± 1) мг 2,4,6-ТКФ (5.6.2.1.3) и линдан (5.6.2.1.7), а также (42 ± 1) мг 2,4,5-ТКФ (5.6.2.1.4) отвешивают по 0,1 мг. Его необходимо долить до метки раствором этанол-уксусной кислоты (5.5.2.2.7) и тщательно перемешать.

5.6.3.4 Концентрированный исходный раствор внутреннего стандарта

Отвешивают от (10 ± 1) мг 2,3,4-ТКФ (5.6.2.1.2) до 0,1 мг в мерную колбу вместимостью 50 мл. Его необходимо долить до отметки раствором этанол-уксусной кислоты и тщательно перемешать.

5.6.3.5 Разбавленный стандартный исходный раствор

С помощью стеклянной мерной пипетки добавляют 10 мл раствора 5.6.3.1, 5 мл раствора 5.6.3.2 и 1 мл раствора.

Раствор 5.6.3.3 вносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 мл. Это на должном уровне с этанол-уксусной кислотой.

Залейте раствор и тщательно перемешайте.

5.6.3.6 Разбавление эталонного раствора

Стеклянной мерной пипеткой переносят 2,5 мл раствора 5.6.3.4 в мерную колбу вместимостью 100 мл. Его необходимо долить до отметки раствором этанол-уксусной кислоты и тщательно перемешать. Фактическая концентрация всех компонентов должна рассчитываться в мг/л.

5.6.4 Устройства

5.6.4.1 Ультразвуковая ванна

5.6.4.2 Калиброванные мерные пипетки из стекла

5.6.4.3 Гомогенизатор

5.6.4.4 Газовый хроматограф с детектором ЭЗД

Инжектор:

Режим: без разделения 1 мин.

Газ-носитель: азот

Температура инжектора: 250°C

Объем инжектора: 2 мкл

Колонка: 5% фенил/95% метилполисилоксан (или эквивалентная колонка), 30 м × 0,25 мм (внутренний диаметр), 0,50 мкм (толщина пленки)

Программа духовки: 80 °С (0 мин) – 5 °С/мин – 200 °С – 0 мин – 10 °С/мин – 300 °С (5 мин)

Детектор: ЭЦД

Температура детектора: 300°C

Дополнительный газ: аргон/метан

5.6.5 Выполнение

5.6.5.1 Калибровочные растворы

В пять пробирок с пробками вместимостью 50 мл следует наполнить по 35 мл 0,1 М раствора карбоната калия (5.6.2.2.8). Используя калиброванную стеклянную мерную пипетку, добавьте 0 мкл, 15 мкл, 30 мкл, 45 мкл и 60 мкл разбавленного исходного раствора стандарта (5.6.3.5), а также 40 мкл внутреннего стандарта (5.6.3.6) с Пипетку следует держать в растворе карбоната калия. Пробирку закрывают пробкой и раствор перемешивают механическим шейкером (5.6.4.3) в течение 30 с.

Затем добавляют 5 мл *n*-гексана и 1 мл уксусного ангидрида. Встряхните пять раз в течение (3 ± 1) с, с помощью механического шейкера. После каждого периода встряхивания пробку необходимо осторожно снимать, чтобы дать возможность газу, образующемуся во время реакции дериватизации, выйти. Если образование газа практически отсутствует, встряхивайте его три раза по (30 ± 5) с каждый раз, позволяя газу, который мог образоваться, выйти наружу, сняв пробку.

Необходимо дать достаточно времени для разделения двух фаз.

Текущие концентрации консервантов для древесины в инъекционном растворе (фаза *n*-гексана) должны рассчитываться в мг/л.

5.6.5.2 Дериватизация

В пробирку емкостью 50 мл с пробкой налейте 35 мл 0,1 М раствора карбоната калия. С помощью калиброванной стеклянной мерной пипетки к раствору карбоната калия в тесте добавляют 400 мкл экстракта, полученного согласно пп 8.3.3 ГОСТ EN 71-10-XXXX, и 40 мкл разбавленного раствора эталона (5.6.3.6). пробирку с пипеткой, вставленной в раствор. Пробирку закрывают пробкой и раствор перемешивают механическим шейкером в течение 30 с. Затем добавляют 5 мл *n*-гексана и 1 мл уксусного ангидрида. Встряхните пять раз в течение (3 ± 1) с с помощью механическо-

40

го шейкера. После каждого периода встряхивания пробку необходимо осторожно снимать, чтобы дать возможность газу, образующемуся во время реакции дериватизации, выйти. Если образование газа практически отсутствует, встряхивайте его три раза по (30 ± 5) с каждый раз, позволяя газу, который мог образоваться, выйти наружу, сняв пробку. Должно пройти достаточно времени для разделения двух фаз.

5.6.5.3 Положение

Продолжают газохроматографическое определение, как описано в 5.6.4.4. Гексановые фазы, полученные по 5.6.5.1 и 5.6.5.2, подлежат инъектированию.

5.6.6 Расчет концентрации аналита

Коэффициент площади пика необходимо рассчитывать для каждого из калибровочных растворов путем деления площади пика соответствующего калибровочного компонента на площадь раствора этанола.

Концентрацию консерванта для древесины в гексановом экстракте можно определить непосредственно с помощью калибровочной кривой, построенной с помощью калибровочных растворов.

Концентрацию консерванта для древесины в образце можно рассчитать по следующему уравнению:

$$C_{\text{конц}} [\text{мг/кг}] = \frac{C_{\text{компресс,растворитель}} [\text{мг/л}] \times 312,5}{A} \quad (3)$$

где $C_{\text{компресс, растворитель}}$ — растворитель, концентрация консерванта для древесины в гексановом экстракте;

A — масса испытуемой пробы, взятой для анализа (см. 8.3.3 EN 71-10:2005);

Коэффициент 312,5 для расчета концентрации в мг/кг.

5.6.7 Предельные значения и точность

Т а б л и ц а 18 — Предельные значения и точность

Соединение	Граница рабочей зоны, мг/кг	RSD, % на пределе рабочей зона	восстановление % на границе рабочего диапазона древесины бука
2,4-Дихлорфенол	(5) ^a	3,7	114
2,4,6-Трихлорфенол	(5) ^a	3,1	96
2,4,5-Трихлорфенол	(10) ^a	0,9	115

2,3,4,6-Тетрахлорфенол	(1) ^a	5,0	114
Пентахлорфенол	2	5,6	120
Линдан	2	5,0	102
Цифлутрин	10	13,1	101
Циперметрин	10	2,9	109
Дельтаметрин	10	8,2	92
Перметрин	10	11,8	80,5
^a В ГОСТ XXXX нет требований к этому соединению, но значение, указанное в скобках, может быть достигнуто.			

Коэффициент корреляции (r): > 0,995 (кроме 2,4,5-трихлорфенола = 0,992)

5.6.8 Аналитический отчет

Аналитический отчет должен содержать следующую информацию:

- а) описание и идентификация испытуемой продукции и материалов;
- б) ссылка на настоящий европейский стандарт;
- в) качественная идентификация соответствующего консерванта для древесины в экстракте испытуемого образца;
- г) количество каждого качественно определенного консерванта для древесины в материале игрушки, выраженное в концентрации в мг/кг;
- д) любое отклонение от установленной аналитической процедуры;
- е) дата анализа.

5.7 Консерванты

5.7.1 Краткое описание

Консерванты анализируют из экстрактов материалов игрушек с помощью жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектором (ЖХ-УФ) с использованием метода калибровки внешнего стандарта.

Примечание — Фенол определяют методом, указанным в 5.5.2.

5.7.2 Стандарты, реагенты и растворители

5.7.2.1 Стандарты

5.7.2.1.1 1,2-Бензлизотиазолин-3-он

5.7.2.1.2 2-Метил-4-изотиазолин-3-он

5.7.2.1.3 5-Хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-он ($\approx 1,2\%$) / 2-Метил-4-изотиазолин-3-он ($\approx 0,3\%$)

Примечание — Концентрация 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-она (и примеси 2-метил-4-изотиазолин-3-она) зависит от поставщика и партии.

5.7.2.2 Растворители и реагенты

5.7.2.2.1 Ледяная уксусная кислота

5.7.2.2.2 Метиловый спирт

5.7.2.2.3 Уксусная кислота, 0,4% -ный (по объему) водный раствор

5.7.3 Стандартные решения

Концентрированные стандартные растворы следует хранить в темноте при температуре (4 ± 2) °С и регулярно проверять их стабильность.

5.7.3.1 Стандартный исходный раствор 1,2-бензилизотиазолин-3-она (50 мг/л)

Отвешивают от 10 мг 1,2-бензилизотиазолин-3-она (5.7.2.1.1) до 0,1 мг в мерную колбу вместимостью 200 мл. После добавления 25 мл подвижной фазы тщательно перемешайте до растворения. Для полного растворения раствор необходимо поместить в ультразвуковую ванну на 10 минут. Затем объем необходимо заполнить до отметки подвижной фазой.

5.7.3.2 Стандартный исходный раствор 2-метил-4-изотиазолин-3-она (100 мг/л)

В мерную колбу вместимостью 100 мл отвешивают от 10 мг 2-метил-4-изотиазолин-3-она (5.7.2.1.2) до 0,1 мг. После добавления 25 мл подвижной фазы тщательно перемешайте до растворения. Для полного растворения раствор необходимо поместить в ультразвуковую ванну на 10 минут. Затем объем должен быть заполнен подвижной фазой до отметки (5.7.2.2.3).

5.7.3.3 Стандартный исходный раствор 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-она (120 мг/л)

В мерную колбу вместимостью 100 мл отвешивают 1,0 г 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-она (5.7.2.1.3). После добавления 25 мл подвижной фазы ее необходимо тщательно перемешать до растворения. Затем объем необходимо заполнить до отметки подвижной фазой.

5.7.4 Устройства

5.7.4.1 Ультразвуковая ванна

5.7.4.2 Калиброванные пипетки

5.7.4.3 Гомогенизатор

5.7.4.4 Центрифуга

5.7.4.5 Жидкостный хроматограф с УФ -детектором

Было обнаружено, что следующие условия ЖХ-УФ подходят для определения изотиазолинона:

Колонка: C18, 120 Å, 18,5 мкм, эндкепированная (или эквивалентная колонка). 25 см × 0,46 см

Режим: Изократическое элюирование

Температура колонки: 27 °С.

Скорость потока: 1 мл/мин.

Объем инъекции: 30 мкл

Подвижная фаза: метиловый спирт: водный раствор уксусной кислоты, 0,4% (20:80).

Длина волны УФ : 280 нм для 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-она и 2-метил-4-изотиазолин-3-она, 320 нм для 1,2-бензилизотиазолин-3-она.

5.7.5 Выполнение

5.7.5.1 Калибровочные растворы

5.7.5.1.1 Калибровочные растворы для 1,2-бензилизотиазолин-3-она

Из стандартного исходного раствора 1,2-бензилизотиазолин-3-она (5.7.3.1) получают серию калибровочных растворов 1,2-бензилизотиазолин-3-она с концентрациями 1,25 мг/л, 2,5 мг/л, 5,0 мг/л, 7,5 мг/л и 10,0 мг/л в подвижной фазе (5.7.2.2.3).

5.7.5.1.2 Калибровочные растворы для 2-метил-4-изотиазолин-3-она

Серия калибровочных растворов метил-4-изотиазолин-3-она с концентрациями 2,5 мг/л, 5, 0 мг/л, 10,0 мг/л, 15,0 мг/л и 20,0 мг/л в подвижной фазе.

5.7.5.1.3 Калибровочные растворы для 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-она

Серия калибровочных растворов 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-она с концентрациями 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-она 3 мг/л, 6 мг/л, 12 мг/л, 18 мг/л и 24 мг/л в подвижной фазе.

Примечание — Калибровочные стандарты для 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-она также содержат 2-метил-4-изотиазолин-3-он.

5.7.5.2 Положение

Определение ЖХ-УФ должно проводиться в условиях, описанных в 5.7.4.5. Калибровочные растворы (5.7.5.1) и соответствующий экстрактивный раствор, полученный в соответствии с пп. 8.2.3, 8.5.3, 8.7.3 или 8.9.3 ГОСТ стандарта EN 71-10-XXXX, должны быть введены микрошприцем.

5.7.6 Расчет концентрации аналита

Концентрацию консерванта в экстракте можно определить непосредственно по калибровочной кривой, построенной с помощью калибровочных растворов.

Концентрацию консерванта в образце следует рассчитывать по следующему уравнению:

$$C_{\text{конц}}[\text{мг/кг}] = \frac{C_{\text{компресс,растворитель}}[\text{мг/л}]}{A} \times 15 \quad (7)$$

где $C_{\text{компресс, растворитель}}$ — растворитель, концентрация консерванта в экстракте;

A — масса испытуемой пробы, взятой для анализа (см. 8.2.3, 8.5.3, 8.7.3 или 8.9.3 ГОСТ EN 71-10:20XX).

5.7.7 Предельное значение и точность

Т а б л и ц а 19 — Предельное значение и точность

Компонент	Предельное значение в материале игрушек, мг/кг	Предельное значение в материале игрушек, мг/кг	Средний процент восстановления при 2,5 мг/л, 5 мг/л и 20 мг/л в играх с пузырьками
1,2-Бензилизо-тиазолин-3-он	5 (граница рабочей зоны)	2,2	80
2-Метил-4-изо-тиазолин-3-он	10	3,8	86
5-Хлор-2-метил-4-изо-тиазолин-3-он	10	3,0	89

– Коэффициент корреляции (r): > 0,995

5.7.8 Аналитический отчет

Аналитический отчет должен содержать следующую информацию:

- а) описание и идентификация испытуемой продукции и материалов;
- б) ссылка на настоящий стандарт;
- в) качественная идентификация соответствующего консерванта в экстракте испытуемого образца;
- г) количество каждого качественно определенного консерванта в материале игрушки, выраженное в концентрации в мг/кг;
- д) любое отклонение от установленной аналитической процедуры;
- е) дата анализа.

5.8 Пластификаторы

5.8.1 Краткое описание

Пластификаторы анализируются в водных экстрактах материалов игрушек с помощью масс-селективной детекторной газовой хроматографии (ГХ-МС) с использованием внешнего стандарта, а также процедур калибровки внутреннего стандарта.

5.8.2 Стандарты, реагенты и растворители

5.8.2.1 Стандарты

5.8.2.1.1 Трифенилфосфат, номер CAS. 115-86-6

5.8.2.1.2 Три-о-крезилфосфат (три-о-толилфосфат), номер CAS. 78-30-8

5.8.2.1.3 Три-м-крезилфосфат (три-м-толилфосфат), номер CAS. 563-04-2

5.8.2.1.4 Три-п-крезилфосфат (три-п-толилфосфат), номер CAS. 78-32-0

5.8.2.1.5 Бензилбутилфталат (внутренний стандарт), номер CAS. 85-68-7

5.8.2.2 Реагенты и растворители

5.8.2.2.1 Ацетон

5.8.2.2.2 Тoluол

5.8.2.2.3 Этилацетат

5.8.2.2.4 Смесь растворителей: Смесь 95 % толуола и 5 % этилацетата (об./об.).

5.8.3 Стандартные решения

5.8.3.1 Стандартный исходный раствор (120 мг/л)

Отвешивают от (12±1) мг до 0,1 мг каждого пластификатора (5.8.2.1.1–5.8.2.1.4) в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавив 25 мл ацетона, тщательно перемешайте до растворения, затем долейте до отметки ацетон и перемешайте.

5.8.3.2 Исходный раствор внутреннего стандарта, 10 мг/мл бензилбутилфталата в ацетоне.

5.8.3.3 Разбавление раствора эталона, 1 мг/мл бензилбутилфталата в ацетоне.

5.8.4 Устройства

5.8.4.1 Газовый хроматограф с масс-селективным детектором

Инжектор:

Режим: без разделения 1 мин.

Газ-носитель: гелий

Температура инжектора: 275°C

Объем инъекции: 1 мкл

Колонка 30 м × 0,25 мм (внутренний диаметр) × 0,25 мкм.(толщина пленки) (или эквивалентная колонка)

Программа духовки: 100 °С (1 мин) – 7 °С/мин – 300 °С – 10 мин

Детектор: МСД

Температура линии передачи: 290°С

Режим: SIM

5.8.4.2 Ионы для количественного определения

Для каждого соединения для количественного определения следует использовать целевой ион. Ион подтверждения используется для подтверждения связи.

Примечание — Обычно основной ион выбирается в качестве целевого иона, а ион со вторым по величине пиком в масс-спектре выбирается в качестве подтверждающего иона. В случае взаимодействия с другими соединениями выбираются другие ионы. Целевой ион используется для количественного определения, а подтверждающий ион используется для обнаружения соединения. Использование иона подтверждения снижает риск ложных срабатываний, вызванных шумом. Допускается отклонение на 20 % от ожидаемого ответа подтверждающего сообщения.

Таблица 20 — Целевые и подтверждающие ионы для пластификаторов

Связь	Целевое значение, м/з	Ион подтверждения, м/з
трифенилфосфат	325	169
о-трикрезилфосфат; Три-о-толилфосфат	165	179
м-трикрезилфосфат; Три-м-толилфосфат	368	165
п-трикрезилфосфат; Три-п-толилфосфат	368	165

Таблица 21 — Целевые ионы подтверждения и ионы для внутреннего стандарта

Связь	Целевое значение, м/з	Ион подтверждения, м/з
Бензилбутилфталат (внутренний стандарт)	149	206

Таблица 22 — Временной интервал для зарегистрированных ионов

Временной интервал, мин	Зарегистрированные ионы, м/з
27	149, 206
29	325, 169
31	165, 179, 368

5.8.5 Выполнение

5.8.5.1 Общие сведения

Всю стеклянную посуду и другие предметы, которые контактируют с образцом или стандартными или калибровочными растворами, следует дважды промыть ацетоном.

5.8.5.2 Калибровочные растворы

Должна быть приготовлена серия калибровочных растворов пластификатора, каждый из которых содержит 5 мг/л раствора эталона из исходного стандартного раствора (5.8.3.1) и стандартного исходного раствора эталона (5.8.3.2) и содержит концентрацию 0,3 мг/л, 0,6 мг/л, 1,2 мг/л, 1,8 мг/л и 2,4 мг/л пластификаторы, содержащиеся в толуоле.

5.8.5.3 Положение

Подготавливают контрольный образец с добавлением 50 мкл исходного раствора эталона (5.8.3.2) к 1000 мл воды.

К 100 мл водной миграции, полученной согласно пп 6.4 ГОСТ EN 71-10-XXXX, добавляют 50 мкл разбавленного раствора эталона (5.8.3.3).

По 100 мл каждого контрольного образца с добавлением раствора эталона и водной миграции необходимо экстрагировать в течение 1 мин встряхиванием с 10 мл смеси растворителей (5.8.2.2.4). После разделения фаз верхнюю фазу необходимо удалить.

Приступают к газохроматографическому определению в условиях, описанных в 5.8.4. Для этого необходимо ввести калибровочные растворы (5.8.5.2), контрольный образец с добавками и водную миграцию.

После полного определения данных необходимо построить калибровочную кривую с соответствующими целевыми ионами и подтверждающими ионами. Следует использовать раствор эталона.

5.8.6 Расчет концентрации аналита

Коэффициент площади пика необходимо рассчитывать для каждого из калибровочных растворов путем деления площади пика соответствующего калибровочного компонента на площадь раствора эталона.

Концентрацию пластификатора в экстракте водной миграции можно определить непосредственно по калибровочной кривой, построенной с помощью калибровочных растворов.

Примечание — Содержание пластификатора(ов), определенное(ых) в холостом образце, не должно превышать 10 % содержания в калибровочном растворе с наименьшей концентрацией.

Концентрацию пластификатора в водном растворе следует рассчитывать по следующему уравнению:

$$C_{\text{конц}} [\text{МГ/КГ}] = \frac{C_{\text{компресс,растворитель}} [\text{МГ/Л}]}{10} \quad (8)$$

где $C_{\text{компресс, растворитель}}$ — концентрация пластификатора в экстракте водной миграции.

5.8.7 Предельное значение и точность

Т а б л и ц а 23 — Предельное значение и точность

Компонент	Граница рабочей зоны в водном экстракте, мг/л	RSD, % при 0,03 мг/л
Трифенилфосфат	0,03	4,6
о-трикрезилфосфат	0,03	5,9
м-трикрезилфосфат	0,03	5,0
п-трикрезилфосфат	0,03	3,7

– Коэффициент корреляции (r): > 0,995

5.8.8 Аналитический отчет

Аналитический отчет должен содержать следующую информацию:

- а) описание и идентификация испытуемой продукции и материалов;
- б) ссылка на настоящий стандарт;
- в) Результат анализа пластификаторов в водной миграции материала игрушки, выраженный в концентрации в мг/л;
- г) любое отклонение от установленной аналитической процедуры;
- д) дата анализа.

Приложение А (справочное)

Метод анализа летучих растворителей

А.1 Введение

Примечание — Поскольку в отведенное время не было возможности проверить и перепроверить процедуры, описанные в настоящем Приложении А, то эти процедуры в настоящем Приложении носят информативный, а не предписывающий характер. Испытательная лаборатория, намеревающаяся использовать эти процедуры, должна провести валидацию, соответствующую цели, для которой будут использоваться результаты.

А.1.1 Общие сведения

Тестирование и оценка выбросов химических загрязнителей важны для выявления безопасных материалов. В общем, результатов соответствующей процедуры тестирования должно быть достаточно для принятия решения о том, безопасна игрушка или нет. Таким образом, процедура должна обеспечивать результат, значимый для воздействия.

Оценку воздействия (нагрузки) при вдыхании летучих органических растворителей можно выполнить аналитически посредством поэтапного тестирования:

1. Анализ общего количества растворителя, присутствующего в образце игрушки (1 этап).
2. Определить (начальную) скорость испарения растворителя из образца игрушки (Этап 2).

Уровень 1 основан на наихудшем из возможных условий взрыва. Предполагается, что часть растворителя испаряется непосредственно из образца игрушки. По этой причине для оценки «общего» количества растворителя, присутствующего в игрушке, был выбран статический метод свободного пространства (А.2) с высокой температурой испарения (90 °С).

Уровень 2 требует проведения испытаний, имитирующих условия реальной жизни и различающих краткосрочные и долгосрочные выбросы (таким образом, отражающие острое и хроническое воздействие на здоровье). Этого можно достичь путем измерения выбросов из проб в течение более длительных периодов времени с разным временем отбора проб. Для анализа газообразных выбросов игрушек использовали метод динамической термодесорбции (А.3), при котором измеряют концентрации летучих растворителей.

А.1.2 Поэтапный подход к аудиту

Образцы игрушек сначала анализируются с помощью статической ГХ-МС в свободном пространстве. Количества указаны в мкг летучих органических соединений (далее ЛОС) на грамм материала игрушки. Если во время статического анализа парового пространства обнаруживаются высокие концентрации, следует использовать второй метод испытаний —

термическую десорбцию. Преимуществами второго метода, отражающими условия использования, являются:

1. Чувствительность метода **термической десорбции** значительно выше чувствительности метода статического парофазного(свободного пространства) анализа при той же температуре. Это достигается за счет работы в динамических условиях с накоплением ЛОС в охлаждаемой системе впрыска. С помощью этой процедуры пробы выбросов можно отбирать при предпочтительной температуре 40 °С.

2. Выбросы можно соотнести с объемом газа (объемом добываемого газа) и представить результаты в мкг/м³. Затем результаты можно сравнить с пределами, указанными в таблице 2 F стандарта ГОСТ XXXX.

А.2 Метод статической парофазной(свободное пространство) ГХ-МС

А.2.1 Краткое описание

Летучие органические соединения (ЛОС) в игрушках определяются качественно и количественно с помощью газовой ГХ-МС . Образцы нагреваются до 90 °С в герметичном сосуде для образцов, что позволяет летучим компонентам испаряться из образца и находиться в газовой фазе над твердым веществом (паровое пространство). Эту температуру поддерживают в течение 45 минут, затем паровой газ извлекают из сосуда для образца и вводят непосредственно в систему ГХ-МС для анализа. Количественное определение ЛОС достигается применением толуола-d8 в качестве раствора эталона.

А.2.2 Реагенты

Т а б л и ц а А.1 — Аналиты и растворители

Соединение	CAS-номер
Метиловый спирт (растворитель)	67-56-1
Толуол-d8 (внутренний стандарт)	108-88-3
Бензол	71-43-2
Толуол	108-88-3
Этилбензол	100-41-4
Ксилол (все изомеры)	106-42-3/5
1,3,5-Триметилбензол	108-67-8
Трихлорэтилен	79-01-6
Дихлорметан	75-09-2
Н-гексан	110-54-3

Нитробензол	98-95-3
Циклогексанон	108-94-1
3,5,5-Триметил-2-циклогексен-1-он (Изофорон)	78-59-1

А.2.3 Стандартные решения

А.2.3.1 Общие сведения

Готовят смешанный стандартный раствор бензола, толуола, этилбензола, ксилола (все изомеры), 1,3,5-триметилбензола, трихлорэтилена и дихлорметана. Отдельные исходные стандартные растворы следует приготовить для Н-гексана, нитробензола, циклогексанона и 3,5,5-триметил-2-циклогексен-1-она (изофорона). Стандартные исходные растворы следует хранить в холодильнике при температуре $(4 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

А.2.3.2 Стандартные исходные растворы (приблизительно 2 мг/мл)

(200 ± 20) мг соответствующего растворителя(ов) (см. А.2.3.1) отвешивают с точностью до 1 мг в мерной колбе вместимостью 100 мл. Мерную колбу следует заполнить до метки метиловым спиртом и тщательно перемешать раствор.

При приготовлении смешанного исходного стандартного раствора начните с растворителя с наименьшей летучестью или самой высокой температурой кипения.

А.2.3.3 Концентрированный исходный раствор эталона (приблизительно 2 мг/мл)

(200 ± 20) мг толуола-d8 отвешивают по 1 мг в мерной колбе вместимостью 100 мл. Мерную колбу следует заполнить до метки метиловым спиртом и тщательно перемешать раствор.

А.2.3.4 Калибровочные растворы I (около 0,2 мг/мл)

Внесите 10 мл соответствующего стандартного исходного раствора (А.2.3.2) в мерную колбу вместимостью 100 мл, используя стеклянную мерную пипетку. Мерную колбу следует заполнить до метки метиловым спиртом и тщательно перемешать раствор.

А.2.3.5 Калибровочные растворы II (около 0,02 мг/мл)

10 мл калибровочного раствора I (А.2.3.4) переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл с помощью стеклянной мерной пипетки. Мерную колбу следует заполнить до метки метиловым спиртом и тщательно перемешать раствор.

А.2.3.6 Разбавление исходного раствора внутреннего стандарта (приблизительно 0,02 мг/мл)

Переносят 10 мл исходного раствора внутреннего стандарта (А.2.3.3) в мерную колбу вместимостью 100 мл, используя стеклянную градуированную пипетку. Мерную колбу следует заполнить до метки метиловым спиртом и тщательно перемешать раствор.

А.2.4 Устройства

А.2.4.1 Газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором и парофазным пробоотборником

А.2.4.2 Условия анализа для парофазного анализа – ГХ – МС

Т а б л и ц а А.2 — Статический анализ свободного пространства: условия анализа

Инжектор:	
Режим:	без разделения 0,5 мин.
Газ-носитель:	гелий
Температура инжектора:	235 °С
Объем инжектора:	петля для отбора проб 1 мл
Колонка:	30 м x 0,25 мм (внутренний диаметр) x 1,45 мкм (толщина пленки) или эквивалентная колонка
Программа печи:	40 °С (7 мин) – 10 °С/мин – 125 °С – 0 мин – 15 °С/мин – 250 °С (5 мин)
Детектор:	ИДТ
Режим:	SIM

А.2.5 Выполнение

А.2.5.1 Подготовка проб

Взвешивают от (10 ± 5) мг испытуемого образца до 1 мг в сосуде для образцов емкостью 20 мл и добавляют 10 мкл разбавленного раствора эталона (А.2.3.6). Контейнер с пробой должен быть немедленно закрыт. Перед анализом ГХ-МС сосуд с образцом необходимо нагреть до 90 °С и выдержать при этой температуре в течение 45 минут.

Примечания

1 Если необходимо определение летучих соединений в пробах с низкой концентрацией ЛОС, количество пробы можно увеличить до 300 мг.

2 Если образец состоит из нескольких различных материалов (например, детская палатка с материалами синего, красного и желтого цвета), требуется отдельное аналитическое определение этих различных материалов.

3 Соответствующую массовую долю различных материалов в пробе определяют по отношению к общей массе пробы, чтобы правильно рассчитать значения выбросов всей пробы.

А.2.5.2 Калибровочные стандарты

Путем переноса 5 мкл, 10 мкл, 25 мкл, 50 мкл и 150 мкл калибровочного раствора II (А.2.3.5) и 10 мкл разбавленного раствора эталона (А.2.3.6) в соответствующее количество объемом 20 мл. - Флакон с пробами предназначен для приготовления серии калибровочных стандартов, содержащих примерно 0,1 мкг, 0,2 мкг, 0,5 мкг, 1 мкг и 3 мкг аналитов. Соответствующую бутылку с пробой необходимо закрыть сразу после добавления раствора эталона. Перед анализом ГХ-МС сосуд с образцом необходимо нагреть до 90 °С и выдержать при этой температуре в течение 45 минут.

А.2.5.3 Положение

Определение GC должно проводиться в условиях, описанных в А.2.4.2. Газообразное соединение, выделенное из флакона с пробой, приготовленной в соответствии с А.2.5.1, должно быть инъецировано. С калибровочными стандартами (А.2.5.2) следует обращаться таким же образом.

Обнаружение и количественное определение ЛОС проводят с помощью ГХ-МС. Целевой ион используется для количественного определения, а подтверждающие ионы используются для качественного обнаружения соединения. В таблице А.3 ниже показаны времена удерживания и характерные фрагментные ионы выбранных летучих органических соединений для метода парофазного анализа.

Таблица А.3 — Статический парофазный анализ: хроматографическое детектирование

Компонент	Обычное время хранения, мин	Зелион, м/з	Ионы подтверждения. м/з
Толуол-d8 (внутренний стандарт)	11,4	98	100
Бензол	7,4	78	77/51
Толуол	11,5	91	92/89
Этилбензол	14,15	91	106/51
м- и п-ксилолы	14,5	91	106/105
о-ксилол	15,1	91	106/78
1,3,5-Триметилбензол	16,8	105	120/119
Трихлорэтилен	8,8	130	95/132
Дихлорметан	3,4	49	84/86
н-Гексан	4,7	57	85/43

Нитробензол	19,05	77	123/51
Циклогексанон	15,0	98	55/42
изофорон	19,6	82	39/138

Для каждого калибровочного стандарта коэффициент площади пика следует рассчитывать путем деления площади пика целевого иона на площадь эталона (целевой ион 98). Калибровочную кривую получают путем построения графика отношения площади пика к концентрации соединения в мкг.

А.2.6 Расчет концентрации аналита

Коэффициент площади пика компонента в образце следует рассчитывать путем деления площади пика компонента (целевого иона) на площадь пика внутреннего стандарта (IS целевого иона):

$$\text{Пиковое соотношение площади} = \frac{\text{пиковая площадь компонента (целевого иона)}}{\text{пиковая площадь ИС (целевой ион)}} \quad (\text{A.1})$$

Примечание — ИС = толуол-d8 (целевой ион 98).

Количества ЛОС (концентрация (x) в мкг) рассчитываются путем подстановки отношения площади пика в применимую калибровочную функцию:

$$y = a \times x [\text{мкг}] + b \quad (\text{A.2})$$

$$\text{концентрация (x) в мкг} = \frac{(y (\text{отношение площади пика S}) - b)}{a} \quad (\text{A.3})$$

$$\text{концентрация (x) в мкг} = \frac{\text{мкг (x)}}{g} \quad (\text{A.4})$$

А.2.7 Валидация, точность и ограничения

А.2.7.1 Предел обнаружения, предел количественного определения и предел излучения

Таблица А.4 — Предел обнаружения, предел количественного определения и предельное значение выбросов.

Соединение	Предел обнаружения, мкг абсолютно	Предел назначения, мкг абсолютно	Предельное значение выбросов для игрушечных материалов ^а , мкг/л		
			палатка	Надувная игрушка	ручка
Бензол	0,03	0,09	-	-	-
Толуол	0,02	0,06	2	1	0,1
Этилбензол	0,04	0,11	10	5	0,5

м-/п-ксилол	0,03	0,09	10	5	0,5
о-ксилол	0,02	0,06			
1,3,5-Триметилбензол	0,01	0,04	2	1	0,1
Трихлорэтилен	0,02	0,05	0,2	0,1	0,05
Дихлорметан	0,01	0,03	0,2	0,1	0,05
н-Гексан	0,03	0,09	20	10	1
Нитробензол	0,06	0,17	0,2	0,2	0,2
Циклогексанон	0,03	0,07	0,5	0,25	0,1
изофорон	0,04	0,12	10	5	0,5
<p>а Эти пределы были получены на основе результатов испытаний образцов игрушек в соответствии со статическим испытанием. Были проанализированы метод парофазного пространства (А.2) и метод термодесорбции (А.3). Для массы типа игрушки и ее справочного объема приняты следующие значения: палатка: 1 кг и 1 м³; надувная игрушка: 500 г и 25 м³ (объем помещения, из которых 10% приходится на вдох); Шлем: 200 г и 0,01 м³ (внутренний объем). Эти пределы следует считать ориентировочными, и там, где предполагаемые значения могут быть заменены более точными значениями, они могут быть скорректированы в соответствии со следующим уравнением (полученным из коэффициента относительной нагрузки (см. А.3.6.2)):</p> <p>Установить предельное значение выбросов</p> $= \frac{\text{Предел выбросов} \times \text{предполагаемая масса игрушки, замененный эталонный объем}}{\text{масса замененной игрушки} \times \text{предполагаемый справочный объем}}$					

А.2.7.2 Периодичность /точность сравнения

Периодичность метода статического парофазного анализа проверялась путем измерения стандартных растворов и выбросов из трех образцов игрушек по пять раз каждый. Калибровочные уровни для стандартных растворов и полученные результаты относительных стандартных отклонений (RSD) приведены в таблице А.5. В таблице А.6 приведены результаты для трех «настоящих» образцов игрушек и соответствующие относительные стандартные отклонения (RSD).

Таблица А.5 — Статический анализ свободного пространства: калибровочные уровни для стандартных растворов и их относительные стандартные отклонения (RSD)^a

Компонент	Относительное стандартное отклонение (%)					
	шаг 1 0,1 мкг	шаг 2 0,2 мкг	шаг 3 0,4 мкг	шаг 4 1 мкг	шаг 5 2 мкг	шаг 6 3 мкг
Бензол	2,4	3,8	0,8	14,0	6,0	
Толуол	5,1	3,5	2,2	4,7	0,5	
Этилбензол	10,1	7,3	4,7	14,4	5,2	
м- и п-ксилолы	10,5	5,4	4,3	11,2	2,6	
о-ксилол	4,2	4,9	4,8	12,6	12,5	
1,3,5-Триметилбензол	3,3	3,9	6,4	11,2	6,1	
Трихлорэтилен	7,5	3,3	1,3	7,2	8,4	3,4
Дихлорметан	2,4	9,4	1,7	3,4	6,9	
н-Гексан	7,1	8,5	0,5	0,1	0,4	
Нитробензол	12,4	6,8	3,5	3,4		
Циклогексанон	4,7	4,8	5,7	3,9		6,5
изофорон	7,9	9,0	7,8			0,2
^a Для каждого уровня концентрации было сделано пять определений.						

Таблица А.6 — Статический анализ свободного пространства: результаты для трех образцов игрушек

Компонент	Анализ проб						среднее значение, s	RSD, %
	1 мкг/г	2 мкг/г	3 мкг/г	4 мкг/г	5 мкг/г			
Образец игрушки 1								
Толуол	0,30	0,20	0,26	0,31	0,35	0,29	20,2	
н-Гексан	0,11	0,12	0,13	0,10	0,10	0,11	11,6	
Циклогексанон	21,9	19,6	17,2	17,3	13,5	17,9	17,4	
изофорон	43,4	48,4	44,6	37,0	36,1	41,9	12,5	
Образец игрушки 2								
Толуол	2,35	2,65	2,25	2,93	2,28	2,56	11,9	
н-Гексан	0,15	0,13	0,16	0,15	0,21	0,15	18,8	
Циклогексанон	9,4	9,0	7,2	10,3	13,4	9,9	23,3	
изофорон	15,1	15,1	30,6	20,4	15,9	19,4	34,0	
Образец игрушки 3								
Толуол	0,85	0,72	0,74	0,82	0,90	0,81	9,3	
Этилбензол	0,52	0,41	0,45	0,41	0,69	0,50	23,9	
м-/п-ксилол	0,71	0,53	0,44	0,50	0,72	0,58	22,1	
о-ксилол	0,43	0,45	0,37	0,39	0,71	0,47	29,3	
н-Гексан	0,20	0,18	0,19	0,22	0,20	0,20	7,5	
1,3,5-Триметилбензол	0,16	0,13	0,14	0,09	0,12	0,13	20,2	
^a Для каждого уровня концентрации было сделано пять определений.								

А.2.7.3 Линейность

Линейность определяли с использованием данных, полученных для определения точности, и холостого значения. Были определены средние значения для каждой концентрации стандартных растворов и использованы для регрессионного анализа. Калибровочные кривые были построены для пяти уровней концентрации. Данные, полученные для некоторых потенциальных растворителей, приведены в таблице А.7.

Т а б л и ц а А.7 — Приемлемые растворители

Соединение	Функция калибровки	R
Бензол	$Y = 0,025\ 0 + 3,521\ 6\ x$	0,999 2
Толуол	$Y = 0,092\ 2 + 4,607\ 3x$	0,999 1
Этилбензол	$Y = 0,066\ 1 + 4,192\ 8\ x$	0,997 8
м- и п-ксилолы	$Y = 0,381\ 3 + 3,499\ 0\ x$	0,997 3
о-ксилол	$Y = 0,214\ 3 + 3,711\ 9\ x$	0,997 5
1,3,5-Триметилбензол	$Y = 0,278\ 6 + 3,383\ 3\ x$	0,996 6
Трихлорэтилен	$Y = -0,098\ 9 + 1,692\ 4\ x$	0,999 0
Дихлорметан	$Y = -0,005\ 0 + 1,783,5\ x$	0,999 6
н-Гексан	$Y = -0,219\ 0 + 3,262\ 5\ x$	0,995 9
Нитробензол	$Y = -0,000\ 1 + 4,409\ 0\ x$	0,999 3
Циклогексанон	$Y = 0,045\ 2 + 0,861\ 4\ x$	0,998 8
изофорон	$Y = 0,105\ 5 + 2,073\ 8\ x$	0,999 8

А.3 ГХ-МС – процесс термодесорбции

А.3.1 Краткое описание

Летучие органические соединения (ЛОС) в игрушках качественно выявляются и количественно определяются методом ГХ-МС с термической десорбцией. Сначала образцы экстрагируют в течение 15 минут в установке термической экстракции при температуре 40 °С, при этом летучие соединения улавливаются адсорбентной трубкой для отбора проб газа. Затем пробирки термически десорбируются, аналиты объединяются в холодной ловушке во

впускном отверстии для пробы системы ГХ-МС, а затем вводятся для качественного и количественного анализа. Количественное определение ЛОС проводят с использованием толуола-d8 в качестве внутреннего стандарта.

А.3.2 Реагенты

А.3.2.1 Сорбирующий материал

Сорбент [Поли(2,6-дифенил-п-фениленоксид)], размер частиц (0,18–0,25) мм (число ячеек: 60–80).

А.3.2.2 Аналиты и растворители

См. Таблицу А.1.

А.3.3 Стандартные решения

См. А.2.3.

А.3.4 Устройства

А.3.4.1 Газовый хроматограф с масс-селективным детектором (МСД)

А.3.4.2 Оборудование для ГХ-МС с термодесорбцией

А.3.4.2.1 Устройство термической экстракции

Устройство для нагрева образца до 40 °С в течение 15 минут под контролируемым потоком чистого воздуха или инертного газа.

А.3.4.2.2 Сорбентные трубки

Сорбентная трубка из стекла, нержавеющей стали или нержавеющей стали с силиконовым покрытием, заполненная не менее 200 мг сорбента.

Для фиксации сорбента в трубке используют фритту/марлю из нержавеющей стали или бессилановую стекловату. Пробирки заполняются и герметизируются/закрываются крышками.

Для сбора паров, выходящих из экстракционного устройства (А.3.4.2.1), последовательно соединяют две трубки сорбента.

А.3.4.2.3 Калибровочное устройство для трубок

Устройство для добавления жидких или газообразных стандартов в отборные отверстия сорбентных трубок (А.3.4.2.2) с добавлением инертного газа (как описано в [2])

А.3.4.2.4 Устройство для подготовки труб

Устройство для предварительной подготовки сорбентных трубок перед их использованием для сбора паров; либо само термодесорбционное устройство (А.3.4.2.5), либо отдельное устройство с функцией нагрева трубки с добавлением очищенного газа-носителя.

А.3.4.2.5 Устройство термодесорбции

Устройство термодесорбции, соответствующее требованиям [2],

А.3.4.3 Калибратор устройства измерения расхода

Для калибровки скорости потока газа следует использовать счетчик пузырьков или другое подходящее устройство.

А.3.4.4 Аналитические условия термодесорбции: Аналитические условия

Т а б л и ц а А.8 — Термическая десорбция: аналитические условия

Устройства	Условия анализа
Термальный	Режим выборки: удаление образца
Десорбционное устройство	Режим потока: без разделения Начальная температура: 30°C Время задержки: 0,30 мин. 1. Скорость повышения температуры: 60°C/мин. 1. Конечная температура: 300°C. 1. Заключительный этап: 5 мин. Линия передачи: 300 °C
газ-носитель	гелий 5.0
Колонка	% фенилполисифениленсилоксан (HP-Ultra 219) или одна эквивалентная колонка): 50 м, внутренний диаметр: 0,32 мм, толщина слоя: 0,25 мкм,
инжектор	Режим: без разделения 1,5 мин. Время равно весия: 0,5 мин.
Холодная ловушка	Начальная температура: -150°C 1. Скорость повышения температуры: 10°C/с. 1. Конечная температура: 300°C. 1. Заключительный этап: 3 мин. Стеклоанная вставка: Заполнена Tenax TATM
Детектор:	МСД Диапазон сканирования: от 35 м/з до 450 м/з

А.3.5 Выполнение

А.3.5.1 Подготовка трубок с сорбентом

А.3.5.1.1 Общие сведения

Предварительное кондиционирование, хранение кондиционированных пробирок с сорбентом, посткондиционирование и хранение пробирок, загруженных после отбора проб, проводятся в соответствии с [2].

А.3.5.1.2 Предварительная подготовка сорбентных трубок

Перед использованием трубки с сорбентом (А.3.4.2.2) кондиционируют в течение не менее 18 ч при скорости потока газа-носителя 100 мл/мин и температуре 330 °С с использованием устройства для подготовки трубок (А.3.4.2.4).

А.3.5.1.3 Хранение кондиционированных трубок с сорбентом

Кондиционированные трубки с сорбентом следует закрывать крышками и хранить в контейнере, не допускающем выбросов, при температуре окружающей среды.

А.3.5.1.4 Последующее кондиционирование предварительно подготовленных сорбентных трубок

Перед использованием предварительно кондиционированных трубок с сорбентом необходимо удалить любые следы летучих органических соединений, которые могли адсорбироваться в трубке, в течение 10 минут при температуре 300 °С. Соответствующее холостое значение пробирки определяют путем анализа ненагруженных пробирок при обычных условиях. Холостое значение пробирок с сорбентом является приемлемым, если артефактные пики менее 10% площадей пиков соответствуют рассматриваемым анализам. В этом случае площади пиков должны составлять менее 10% площадей наименьшей концентрации стандарта. Если пустое значение слишком велико, кондиционирование необходимо повторить.

А.3.5.2 Подготовка проб и десорбция

От пробы отвешивают испытываемую пробу массой (50±5) мг до 1 мг в контейнере для термоэкстракционного устройства (А.3.4.2.1). Затем пробу необходимо экстрагировать в течение 15 мин при температуре 40 °С и скорости потока азота 20 мл/мин, при этом выделяющиеся летучие соединения улавливаются в двух последовательно соединенных кондиционированных сорбентных трубках (см. А.2.5.1). Во избежание возможных потерь анализа эти загруженные пробирки следует анализировать как можно скорее, но не позднее, чем через месяц после загрузки.

Перед анализом в загруженные пробирки вносят 10 мкл разбавленного раствора эталона (А.1.3.6), используя устройство для калибровки пробирок (А.3.4.2.3) при скорости потока азота 100 мл/мин. Пробирки следует снова закрыть сразу после добавления внутреннего стандарта. При условиях, указанных в таблице А.8, трубки сорбента должны десорбироваться в термодесорбционном устройстве (А.3.4.2.5), а летучие соединения улавливаться во входном отверстии холодной ловушки. Для обеспечения полной десорбции захваченных летучих соединений необходимо провести повторную десорбцию в тех же условиях. Летучие соединения анализируются методом ГХ-МС (см. А.3.5.4).

А.3.5.3 Калибровочные стандарты

Ряд калибровочных стандартов, содержащих приблизительно 0,1 мкг, 0,2 мкг, 0,5 мкг, 1 мкг и 3,0 мкг анализа, следует приготовить путем добавления 5 мкл, 10 мкл, 25 мкл, 50 мкл и

5 мкл соответственно. Добавьте по 150 мкл каждого калибровочного раствора II (А.2.3.5) и 10 мкл разбавленного раствора внутреннего стандарта (А.2.3.6) в соответствующее количество кондиционированных пробирок с сорбентом с использованием устройства для калибровки пробирок (А.3.4.2.3) и в них вносят скорость потока азота 100 мл/мин. Соответствующую адсорбционную пробирку необходимо закрыть сразу после добавления раствора эталона.

Затем в аппарате для термодесорбции необходимо термически десорбировать пробирки с шипованным сорбентом в тех же условиях термодесорбции, которые были применены для анализа образцов.

А.3.5.4 Обнаружение и количественное определение

Анализ ЛОС следует проводить с помощью ГХ-МС (см. Таблицу А.8). Целевой ион предназначен для количественного определения, а подтверждающие ионы должны использоваться для качественного обнаружения. В таблице А.9 показаны времена удерживания и характерные фрагментные ионы летучих органических соединений, выбранных для процесса термической десорбции.

Т а б л и ц а А.9 — Термическая десорбция: хроматографическая идентификация

Компонент	Обычное время хранения, мин	Зелион, м/з	Ионы подтверждения, м/з
Толуол-d8 (внутренний стандарт)	5,82	98	100
Бензол	4,57	78	77/51
Толуол	5,87	91	92/89
Этилбензол	7,13	91	106/51
м- и п-ксилолы	7,23	91	106/105
о-ксилол	7,56	91	106/78
1,3,5-Триметилбензол	8,48	105	120/119
Трихлорэтилен	4,98	130	95/132
Дихлорметан	4,02	49	84/86
н-Гексан	3,90	57	85/43
Нитробензол	9,97	77	123/51

Циклогексанон	7,53	98	98/42
изофорон	10,34	82	39/138

Для каждого калибровочного стандарта коэффициент площади пика следует рассчитывать путем деления площади пика целевого иона на площадь внутреннего стандарта (целевой ион 98). Калибровочную кривую получают путем построения графика соотношения площадей пиков в зависимости от концентрации компонента в мкг. Диапазон линейности должен быть определен для каждого аналита.

А.3.6 Расчет концентрации аналита

А.3.6.1 Расчет в мкг/г

См. А.2.6.

А.3.6.2 Расчет в мкг/м³

Результаты метода термодесорбции (в мкг/г) аналогичны приведенным в мкг/м³.

Сравните предельные значения. В качестве основы для расчетов были использованы следующие параметры:

Палатки и аналогичные изделия: Ориентировочный объем игровой палатки: 1 м³,

Шлемы и аналогичные изделия: Контрольный объем: 0,01 м³ (на основе антропометрических данных для максимального диаметра головы 25,6 см для 97-го перцентиля 12-летних мальчиков),

Надувные изделия: Базовый объем: 25 м³ (объем помещения), при условии, что вдыхается только 10 % этого объема.

Сначала необходимо рассчитать коэффициент нагрузки L в г/м³, а затем этот коэффициент нагрузки соотнести с объемом стеклянной экстракционной трубки.

Пример тентовых изделий:

1. Коэффициент загрузки детской комнаты: масса палатки в г/1 м³ ($M_{\text{игрушка}}/1 \text{ м}^3$);

2. Объем сорбентной трубки: 0,000 023 61 м³ (V_e).

Расчетный коэффициент загрузки сорбентной трубки (L): $M_{\text{игрушка}}/1 \text{ м}^3 \rightarrow M_a/0,00002361 \text{ м}^3$.

П р и м е ч а н и е — Можно либо выбрать эту рассчитанную массу для анализа, либо связать с рассчитанной массой другую массу.

С помощью этой (расчетной) массы можно определить выбросы ($M_{\text{абсолютная}}$), которые происходят при ожидаемых условиях.

Также необходимо соотнести значения выбросов с объемом экстрагируемого газа (скорость потока азота 20 мл/мин за 15 мин = 300 мл):

$$C_x [\text{мкг}/\text{м}^3] \rightarrow \frac{M_{\text{абсолютная}} [\text{мкг}] \times 1000}{V_{\text{газ}} [\text{л}]} \quad (\text{A.5})$$

В комплексном выражении количество летучих соединений в мкг/м³ рассчитывается по формуле:

$$C_x = \frac{M_{\text{абсолютная}} V_e M_{\text{игрушка}}}{V_{\text{газ}} M_a V_{\text{ref}}} \times 1000 = \frac{M_{\text{абсолютная}}}{V_{\text{газ}}} \times L_{\text{rei}} \times 1000 \quad (\text{A.5})$$

где: C_x – концентрация летучих веществ в трубке сорбента, мкг/м³;

$M_{\text{абсолютная}}$ – масса всех летучих веществ из пробы анализа, мкг;

V_e – объем сорбентной трубки, мЗ;

V_{Gas} – объем экстрагируемого газа (время отбора проб × расход азота), л;

V_{Ref} – заданный эталонный объем, мЗ;

$M_{\text{игрушка}}$ – общая масса образца игрушки, г;

M_a – масса анализируемой пробы, г;

L – коэффициент загрузки = M_a/V_e , г/м³;

L_{rel} относительный коэффициент загрузки = $M_{\text{игрушка}} V_e/V_{\text{Ref}} M_{\text{абсолютная}}$

А.3.7 Валидация и точность

А.3.7.1 Предел обнаружения, предел количественного определения и предел излучения

Предел обнаружения и предел количественного определения определяли путем пяти повторных вводов стандарта наименьшей концентрации, вводимого непосредственно в кондиционируемую трубку сорбента, при этом анализ и расчет значений выбросов проводили так же, как и для проб (см. А.3.6.2).

Т а б л и ц а А.10 — Предел обнаружения, предел количественного определения и предельное значение выбросов

Компонент	Предел обнаружения, мкг/м ³	Предел определения, мкг/м ³	Предельное значение выбросов материала игрушки, мкг/м ³
Бензол	7,9	24	-
Толуол	7,9	24	260
Этилбензол	6,3	19	5000
м- и п-ксилолы	3,1	9	870 (в итоге)
о-ксилол	6,3	19	
1,3,5-Триметилбензол	7,9	24	2500
Трихлорэтилен	11,0	33	33 (предел рабочей зоны)
Дихлорметан	11,0	33	3000
н-Гексан	14,2	43	1800

Нитробензол	11,0	33	33 (предел рабочей зоны)
Циклогексанон	9,4	28	136
изофорон	9,4	28	200
<p>^a Предельные значения применимы к палатке и сделаны следующие допущения: $V_e = 0,000\ 023\ 61\ \text{м}^3$, $M_{\text{игрушка}} = 1\ 000\ \text{г}$, $M_a = 0,050\ \text{г}$ и $V_{\text{ref}} = 1\ \text{м}^3$.</p>			

А.3.7.2 Периодичность и системность

Калибровочные уровни для стандартных растворов и соответствующие относительные стандартные отклонения (RSD) приведены в таблице А.11. Результаты образцов приведены в Таблице А.12 и Таблице А.13.

Т а б л и ц а А.11 — Термическая десорбция: этапы калибровки стандартных растворов и относительных стандартных отклонений (ОСО)

Компонент	Относительное стандартное отклонение (%)					
	шаг 1 0,02 мкг	шаг 2 0,04 мкг	шаг 3 0,1 мкг	шаг 4 0,2 мкг	шаг 5 1 мкг	шаг 6 2 мкг
Бензол	12,5	7,0	2,7	1,0	7,3	3,3
Толуол	13,6	7,2	10,6	0,8	12,9	14,8
Этилбензол	1,9	5,6	0,5	8,3	11,7	13,3
м- и п-ксилолы		1,2	9,9	1,4	1,4 ^b	13,0
о-ксилол	5,3	13,4	9,2	10,2	8,2	0,9
1,3,5-Триметилбензол	1,6	3,0	7,6	2,3	4,8	13,7
Трихлорэтилен	3,3	4,1	6,9	8,6	12,4	
Дихлорметан	8,5	8,9	0,3	2,5	2,2	
н-Гексан	3,8	1,8	3,7		0,2	3,8
Нитробензол	8,4	2,7	3,4	1,3	1,0	
	шаг 1 0,04 мкг	шаг 2 0,1 мкг	шаг 3 0,4 мкг	шаг 4 1 мкг	шаг 5 3 мкг	шаг 6 5 мкг

Циклогексанон	5,1	4,2	5,1	0,6	2,2	0,4
изофорон	6,6	0,4	0,5	2,4	1,1	1,7
^a Для каждого уровня концентрации было сделано пять определений. ^b Уровень 0,4 мкг						

Т а б л и ц а А.12 — Термическая десорбция: результаты для образца игрушки с высокой степенью концентрации

Соединение	Результаты анализа проб						
	1 мкг/м ³	2 мкг/м ³	3 мкг/м ³	4 мкг/м ³	5 мкг/м ³	Средняя стоимость, s	RSD, %
Толуол	209	215	252	355	235	253	23,5
Этилбензол	88	77	84	69	60	76	15,0
Ксилол	148	142	167	148	152	151	6,2
1,3,5-Триметилбензол	13,1	8,4	13,6	13,8	12,5	12,3	18,1
Циклогексанон	6890	5490	6140	5640	6270	6090	9,1
Изофорон	20900	19200	19200	15400	17400	18400	11,5
TVOC ^a	37700	25000	36500	30700	34500	32900	15,7
TVOC - общее количество летучих органических соединений (сумма летучих органических соединений)							

Т а б л и ц а А.12 — Термическая десорбция: результаты для образца игрушки с высокой степенью концентрации

Соединение	Результаты анализа проб						
	1 мкг/м ³	2 мкг/м ³	3 мкг/м ³	4 мкг/м ³	5 мкг/м ³	Средняя стоимость, s	RSD, %
Толуол	209	215	252	355	235	253	23,5
Этилбензол	88	77	84	69	60	76	15,0
Ксилол	148	142	167	148	152	151	6,2

1,3,5-Триметилбензол	13,1	8,4	13,6	13,8	12,5	12,3	18,1
Циклогексанон	6890	5490	6140	5640	6270	6090	9,1
Изофорон	20900	19200	19200	15400	17400	18400	11,5
TVOC ^a	37700	25000	36500	30700	34500	32900	15,7
^a TVOC - общее количество летучих органических соединений (сумма летучих органических соединений)							

Т а б л и ц а А.13 — Термическая десорбция: результаты для «настоящего» образца игрушки с низким уровнем концентрации

Соединение	Результаты анализа проб						
	1 мкг/м ³	2 мкг/м ³	3 мкг/м ³	4 мкг/м ³	5 мкг/м ³	Средняя стоимость, s	RSD, %
Толуол	13,1	10,9	15,3	13,5	13,0	13,2	11,9
Этилбензол	0,5	0,55	0,6	0,6	0,6	0,57	7,8
Ксилол (все изомеры)	0,85	1,0	0,8	0,8	0,8	0,85	10,2
1,3,5-Триметилбензол	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,22	20,3

А.3.7.3 Линейность

В таблице А.14 приведены данные, полученные для некоторых рассматриваемых растворителей.

Т а б л и ц а А.14 — Приемлемые растворители

Соединение	Функция калибровки	R
Бензол	$Y = 0,065\ 5 + 4,428\ 4\ x$	0,999 8
Толуол	$Y = 0,074\ 2 + 4,4714\ 4\ x$	0,999 6
Этилбензол	$Y = 0,110\ 4 + 5,073\ 4\ x$	0,998 6
м- и п-ксилолы	$Y = 0,089\ 1 + 4,374\ 7\ x$	0,999 2
о-ксилол	$Y = 0,047\ 7 + 4,4741\ 7\ x$	1,000 0

1,3,5-Триметилбензол	$Y = 0,035\ 0 + 4,848\ 5\ x$	0,999 6
Трихлорэтилен	$Y = 0,012\ 0 + 0,998\ 4\ x$	0,999 8
Дихлорметан	$Y = 0,030\ 3 + 1,639\ x$	0,999 5
н-Гексан	$Y = - 0,026\ 0 + 5,480\ 2\ x$	0,999 9
Нитробензол	$Y = - 0,087\ 4 + 3,710\ x$	0,996 4
Циклогексанон	$Y = -0,088\ 1 + 2,722\ 7\ x$	1,000 0
изофорон	$Y = 0,226\ 9 + 4,897\ 8\ x$	0,997 2

Приложение Б (справочное)

Красители — конформационный анализ

С.1 Условия инструментальной ЖХ-МС для конформационного анализа

Колонка: С12, 80 Å, закрытая ТМС (или эквивалентная колонка). 150 мм × 2 мм

Подвижная фаза А: ацетат аммония, 10 ммоль/л до рН 3,6.

Подвижная фаза Б: ацетонитрил

Скорость потока: 0,3 мл/мин.

Градиент: см. Таблицу С.1.

Таблица С.1 — Градиентная программа

Время, мин	Подвижная Фаза А, %	Подвижная Фаза В, %
0	60,0	40,0
0,15	40,0	60,0
25,0	20,0	80,0
28,0	20,0	80,0
30,0	60,0	40,0
32,0	60,0	40,0

С.2 Конформационный анализ ЖХ и ЖХ-МС

При определении массы ионов для каждого красителя установлено, что Ц.И. Растворитель желтый 2 Ц.И Желтый растворитель 3 имеет ион одинаковой массы ($M+ 226,1$). При проверке селективной записи ионных хроматограмм (SIR) было обнаружено, что на хроматограмме имеются два четко разделенных пика $M+ 226,1$.

Также было обнаружено, что на хроматограммах присутствовали дополнительные, совершенно неожиданные пики. Это произошло из-за примесей в красителях, которые имели почти ту же массу, что и интересующие красители.

Эти два спорных момента были преодолены с помощью ЖХ-МС-МС . Эта технология, позволяющая точно идентифицировать соединения, стала коммерчески доступна только с начала 1990-х годов. Сама по себе ЖХ-МС обычно не фрагментирует соединения так, как это делает ГХ-МС и часто оставляет ион $M+$ нетронутым. С появлением МС-МС первый МС можно использовать для «выделения» интересующего иона $M+$. Затем этот ион фрагментируется в ячейке столкновений; фрагменты (дочерние элементы) затем могут быть обнаружены с помощью второй МС , работающей в режиме SIM.

Первоначальное предварительное разделение иона M⁺ в сочетании с равномерной фрагментацией иона обеспечивает чрезвычайно низкую неопределенность идентификации. Используя эту процедуру, можно было соотнести два пика на SIR-хроматограмме иона M⁺ 226.1. Этот метод работы также показывает низкую интерференцию хроматограмм из-за примесей.

Примечание — Следующие условия оказались подходящими для анализа красителей:

Полярность: электрораспыление положительных ионов (ES⁺)

Капиллярное (кВ): 3,00

Температура источника (°C): 120

Температура десольватации (°C): 400

Расход газа через конус (л/ч): 105

Расход десольватационного газа (л/ч): 619

Напряжение умножителя (В): 650

Библиография

[1] EN ISO 3696/ ISO 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний. (Water for analytical laboratory use — Specification and test methods) (ISO 3696:1987)

[2] EN ISO 16017-1). Воздух атмосферы, Рабочей Зоны И Замкнуты X Помещений
Отбор проб летучих органических соединений

при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках Часть 1 Отбор проб методом прокачки

УДК

МКС 97.190

Ключевые слова: безопасность, игрушки, органические химические соединения, требования

Президент Ассоциации предприятий
индустрии детских товаров «АИДТ»

А.В. Цицулина