

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6238-7:2017

ISO 8124-7:2015

Xuất bản lần 1

**AN TOÀN ĐỒ CHƠI TRẺ EM - PHẦN 7: YÊU CẦU VÀ
PHƯƠNG PHÁP THỬ CHO SƠN DÙNG BẰNG TAY**

Safety of toys - Part 7: Requirements and test methods for finger paints

HÀ NỘI - 2017

Lời nói đầu

TCVN 6238-7:2017 hoàn toàn tương đương với ISO 8124-7:2015.

TCVN 6238-7:2017 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 181 An toàn đồ chơi trẻ em biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ TCVN 6238, An toàn đồ chơi trẻ em, gồm các phần sau:

- TCVN 6238-1:2017 (ISO 8124-1:2014), Phần 1: Các yêu cầu an toàn liên quan đến tính chất cơ lý.
- TCVN 6238-2:2017 (ISO 8124-2:2014), Phần 2 : Tính cháy.
- TCVN 6238-3:2011 (ISO 8124-3:2010), Phần 3: Giới hạn mức phơi nhiễm của một số nguyên tố độc hại.
- TCVN 6238-4A:2017 (ISO 8124-4:2014), Phần 4A: Đu, cầu trượt và các đồ chơi vận động tương tự sử dụng tại gia đình.
- TCVN 6238-4:1997 (EN 71-4:1990), Phần 4: Bộ đồ chơi thực nghiệm về hoá học và các hoạt động liên quan.
- TCVN 6238-5A:2007 (ISO 8124-5:2015), Phần 5A: Xác định tổng hàm lượng một số nguyên tố trong đồ chơi.
- TCVN 6238-5:1997 (EN 71-5:1993), Phần 5: Bộ đồ chơi hóa học ngoài bộ đồ chơi thực nghiệm.
- TCVN 6238-6:2015 (ISO 8124-6:2014), Phần 6: Một số este phtalat trong đồ chơi và sản phẩm dành cho trẻ em.
- TCVN 6238-7:2017 (ISO 8124-7:2015), Phần 7: Yêu cầu và phương pháp thử cho sơn dùng bằng tay.
- TCVN 6238-8:2015 (ISO/TR 8124-8:2014), Phần 8: Hướng dẫn xác định tuổi sử dụng.
- TCVN 6238-9:2010 (EN 71-9:2005), Phần 9: Hợp chất hoá học hữu cơ - Yêu cầu chung.
- TCVN 6238-10:2010 (EN 71-10:2005), Phần 10: Hợp chất hoá học hữu cơ - Chuẩn bị và chiết mẫu;
- TCVN 6238-11:2010 (EN 71-11:2005), Phần 11: Hợp chất hoá học hữu cơ - Phương pháp phân tích.

Lời giới thiệu

Tiêu chuẩn này bao gồm các yêu cầu nhằm giảm thiểu các nguy cơ đối với trẻ em khi sử dụng sơn dùng bằng tay theo đúng mục đích hoặc theo cách có thể lường trước khi tính đến những hành vi của trẻ. Sơn dùng bằng tay có những rủi ro khác so với các đồ chơi khác vì mục đích sử dụng của chúng yêu cầu phải dùng đến bàn tay và ngón tay của trẻ. Không thể loại trừ việc một vài vật liệu sơn sẽ bị nuốt phải hoặc bị dính vào trong mắt hay tiếp xúc lâu dài với da. Do đó, để xác định các rủi ro cụ thể liên quan đến sơn dùng bằng tay, tiêu chuẩn này đưa ra các yêu cầu liên quan đến các thành phần được sử dụng để sản xuất sơn bằng tay và các giới hạn về một số tạp chất có thể có trong các thành phần này. Tiêu chuẩn cũng đưa ra một vài yêu cầu về bao gói và ghi nhãn cho sơn dùng bằng tay.

Chỉ số CAS hoặc chỉ số màu được đưa ra trong các bảng chỉ với mục đích tham khảo.

Phụ lục A đưa ra lý do cơ bản cho các yêu cầu của tiêu chuẩn.

An toàn đồ chơi trẻ em -

Phần 7: Yêu cầu và phương pháp thử cho sơn dùng bằng tay

Safety of toys -

Part 7: Requirements and test methods for finger paints

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định yêu cầu cho các hợp chất và nguyên liệu được sử dụng trong sơn dùng bằng tay. Tiêu chuẩn chỉ áp dụng duy nhất cho sơn dùng bằng tay.

Tiêu chuẩn không áp dụng cho sơn sử dụng cho mặt hoặc thân thể, ví dụ sơn vẽ mặt.

Ngoài ra tiêu chuẩn cũng quy định các yêu cầu cho ghi nhãn, dán nhãn và dụng cụ chứa đựng.

2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 8317-9 (ISO 787-9), *Phương pháp thử chung cho bột màu và chất độn – Phần 9: Xác định giá trị pH trong dung dịch nước.*

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

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này sử dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau đây

3.1

Sơn dùng bằng tay (finger paint)

Hỗn hợp dung dịch bán rắn hoặc chất lỏng, có màu, được thiết kế đặc biệt để trẻ em sơn/bôi trực tiếp lên các bề mặt thích hợp bằng các ngón tay và bàn tay.

TCVN 6238-7:2017

CHÚ THÍCH 1 Sơn dùng bằng tay, ở dạng bột, được trộn với nước theo hướng dẫn của nhà sản xuất trước khi được coi là có liên quan đến tiêu chuẩn này.

3.2

Chất màu (colourant)

Chất bột màu hoặc thuốc nhuộm.

CHÚ THÍCH 1 Đối với các định nghĩa về chất bột màu và thuốc nhuộm xem A.2.

3.3

Chất độn (extender)

Vật liệu dạng hạt hoặc bột, không tan trong môi trường, được dùng để thay đổi hoặc tác động đến một số tính chất vật lý.

CHÚ THÍCH 1 [Nguồn: ISO 4618:2014, định nghĩa 2.102, được thay đổi – Bỏ chú thích 1].

3.4

Chất giữ ẩm (humectant)

Hợp chất làm chậm quá trình làm khô.

3.5

Chất kết dính (binding agent)

Chất hòa tan trong nước hoặc có thể trộn lẫn, không bay hơi, dùng để kết dính sơn với bề mặt mà nó được áp dụng.

3.6

Chất bảo quản (preservative)

Hợp chất ngăn ngừa sự phát triển của các vi sinh vật không mong muốn.

3.7

Chất hoạt động bề mặt (surfactant)

Chất hoạt động bề mặt làm giảm sức căng bề mặt của dung dịch.

CHÚ THÍCH 1 Chất này có thể được sử dụng để làm cho các chất trộn lẫn được.

3.8

Chất làm đắng (embittering agent)

Chất làm cho sản phẩm có vị đắng.

4 Yêu cầu

4.1 Quy định chung

Sơn dùng bằng tay được cung cấp dưới dạng bột phải được đánh giá theo tiêu chuẩn này khi được trộn với nước theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Khi được đánh giá theo quy định của Hệ thống thống nhất của liên hợp quốc về phân loại và dán nhãn hóa chất toàn cầu (*United nations globally harmonized system of classification and labelling of chemicals* (GHS)), sơn dùng bằng tay không được xếp loại vào chất nguy hiểm cho sức khỏe bất kỳ nào dưới đây

- độc cấp tính (loại nguy hiểm 3.1);
- ăn mòn/kích thích da (loại nguy hiểm 3.2);
- tổn hại nghiêm trọng đến mắt/kích ứng mắt (loại nguy hiểm 3.3);
- nhạy cảm với da hoặc hô hấp (loại nguy hiểm 3.4);
- gây đột biến nguyên bào (tế bào mầm) (loại nguy hiểm 3.5);
- gây ung thư (loại nguy hiểm 3.6);
- độc tính sinh sản - ảnh hưởng xấu đến chức năng sinh dục và sinh sản hoặc sự phát triển (loại nguy hiểm 3.7);
- độc hại với một cơ quan cụ thể - ảnh hưởng phơi nhiễm một lần khác với ảnh hưởng gây mê (loại nguy hiểm 3.8);
- độc hại với một cơ quan cụ thể – phơi nhiễm lặp lại (loại nguy hiểm 3.9);
- nguy hiểm với hô hấp (loại nguy hiểm 3.10).

4.2 Chất màu

Xem A.2

4.2.1 Chất màu sử dụng trong sơn dùng bằng tay không được có các chất được phân loại là nguy hiểm cho sức khỏe như trong 4.1 (loại nguy hiểm 3.1 đến 3.10).

CHÚ THÍCH Phụ lục B cung cấp danh sách chất màu phổ biến đã được cho là đáp ứng yêu cầu của 4.2. Các yêu cầu này rơi vào một hoặc nhiều loại sau: Chất màu được phép sử dụng trong thực phẩm và/hoặc mỹ phẩm và các chất màu khác đáp ứng yêu cầu chung 4.1.

4.2.2 Sơn dùng bằng tay không được phép chứa chất màu azo mà khi bị tách khử một hoặc nhiều nhóm azo có thể tạo thành các amin thơm bậc 1 cho trong Bảng 1 và 2 khi thử theo phương pháp quy định trong Phụ lục C.

4.3 Chất bảo quản

Xem A.3.

Sơn dùng bằng tay chỉ được bảo quản bằng các chất bảo quản được liệt kê trong Phụ lục D. Nồng độ tối đa của các chất bảo quản không được vượt quá các giá trị giới hạn trong cột 4 Bảng D.1 của Phụ lục D.

Các phương pháp xác định một số chất bảo quản được quy định trong Luật Mỹ phẩm của EU (EU Cosmetics Legislation) (thư mục tài liệu tham khảo), và phải được sử dụng để đánh giá nồng độ tối đa quy định trong cột "nồng độ cho phép tối đa" của Bảng D.1. Có thể sử dụng phương pháp thay thế nếu phương pháp đó có giới hạn phát hiện tương đương.

4.4 Sự thôi nhiễm của một số nguyên tố

Xem A.4.

Nồng độ của các nguyên tố không được phép vượt quá các giá trị tối đa cho sơn dùng bằng tay quy định trong TCVN 6238-3 (ISO 8124-3), Bảng 1.

4.5 Giới hạn của các tạp chất

Xem A.5.

4.5.1 Giới hạn đối với các amin thơm bậc 1

4.5.1.1 Các amin thơm bậc 1 liệt kê trong Bảng 1 không được phát hiện thấy khi thử theo phương pháp nêu trong Phụ lục C.

Bảng 1 – Các amin thơm bậc 1

Amin thơm bậc 1	Số CAS
Benzidin	92-87-5
2-Naphthylamin	91-59-8
4-Chloro-2-methylanilin (4-chloro-o-toluidin)	95-69-2
4-Aminobiphenyl	92-67-1

4.5.1.2 Sơn dùng bằng tay không được chứa các amin thơm bậc 1 có thể gây ung thư (xem Bảng 2 đối với danh mục chưa đầy đủ của các chất tương ứng) với tổng hàm lượng vượt quá 20 mg/kg, và không được có amin thơm bậc 1 riêng rẽ nào có hàm lượng vượt quá 10 mg/kg khi thử theo Phụ lục C. Giới hạn này không áp dụng cho các axit aminocarboxyl thơm hoặc axit aminosufonic.

Bảng 2 – Các amin thơm bậc 1 khác (danh mục chưa đầy đủ)

Amin thơm bậc 1	Số CAS
<i>o</i> -Aminoazotoluen (4- <i>o</i> -Tolyazo- <i>o</i> -toluidin)	97-56-3
2-Amino-4-nitrotoluen (5-Nitro- <i>o</i> -toluidin)	99-55-8
4-Chloroanilin	106-47-8
2,4-Diaminoanisol	615-05-4
4,4'-Diaminodiphenylmetan (4,4'-Methylenedianilin)	101-77-9
3,3'-Dichlorobenzidin ^a	91-94-1
3,3'-Dimethoxybenzidin	119-90-4
3,3'-Dimethylbenzidin	119-93-7
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmetan (4,4'-Methylenedi- <i>o</i> -toluidin)	838-88-0
<i>p</i> -Cresidin (6-Methoxy- <i>m</i> -toluidin)	120-71-8
2,2'-Dichloro-4,4'-methylenedianilin (4,4'-Methylene-bis-2-chloroanilin)	101-14-4
4,4'-Oxydianilin	101-80-4
4,4'-Thiodianilin	139-65-1
<i>o</i> -Toluidin	95-53-4
2,4-Xylidin	95-68-1
2,6-Xylidin	87-62-7
4-Amino-3-fluorophenol	399-95-1
6-Amino-2-ethoxynaphthalen	Không có
2-Methoxyanilin (<i>o</i> -Anisidin)	90-04-0
4-Aminoazobenzen	60-09-3
4-Methyl- <i>m</i> -phenylenediamin (Toluene-2,4-diamin)	96-80-7
2,4,5-Trimethylanilin	137-17-7
Anilin	62-53-3
^a Đối với một số pigment giá trị giới hạn của 3,3'-Dichlorobenzidine được nêu trong Phụ lục B, Bảng B.1.	

4.5.2 Giới hạn của các tạp chất khác

Xem A.5.

Khi thử theo Phụ lục E, sơn dùng bằng tay không được có các tạp chất quy định trong Bảng 3, cột 1 với hàm lượng vượt quá các giới hạn cho trong cột 2 khi sử dụng các chất màu quy định trong cột 3.

Bảng 3 – Các tạp chất trong sơn dùng bằng tay

Tạp chất	Giới hạn	Sơn dùng bằng tay
Polychlorinated biphenyl	< 2	Sơn dùng bằng tay có chứa chất màu clo hóa hoặc chất màu được sản xuất trong dung môi clo hóa
Hexachlorobenzen (CAS No.118-74-1)	< 5	Sơn dùng bằng tay có chứa chất màu clo hóa hoặc chất màu được sản xuất trong dung môi clo hóa
Benzo (α) pyren (CAS No.50-32-8)	< 0,05	Chỉ với sơn dùng bằng tay có chứa than đen

4.6 Vị và mùi

Xem A.7.

Sơn dùng bằng tay không được có vị ngọt, có mùi hoặc hương thơm.

Phải cho thêm chất làm đắng cho trong Bảng 4 vào sơn dùng bằng tay để giảm tối đa và ngăn ngừa trẻ em nuốt.

Bảng 4 – Chất làm đắng

Chất làm đắng	Số CAS
Naringin	CAS 10236-47-2
Denatonium benzoat	CAS 3734-33-6

Vị đắng phải phát hiện được khi nếm sơn dùng bằng tay đã pha loãng với nước theo tỷ lệ 1:100. Các mức sau được cho là phù hợp: naringin 1 %; denatonium benzoate 0,0004 % (4 mg/kg). Vị đắng tương đối của các chất này khoảng 1:3000 (naringin: denatonium benzoate)

Chất làm đắng và nồng độ của chúng phải đảm bảo tạo ra vị đắng trong suốt tuổi thọ (thời gian dự tính) của sơn dùng bằng tay

4.7 Giá trị pH

Xem A.8.

Giá trị pH của sơn dùng bằng tay phải nằm trong khoảng từ 4,0 và 10,0 khi thử theo TCVN 8317-9 (ISO 787-9).

4.8 Chất kết dính, chất độn, chất giữ ẩm và chất hoạt động bề mặt

Sơn dùng bằng tay chỉ sử dụng chất kết dính, chất độn, chất giữ ẩm và hoạt động bề mặt không thuộc phân loại nguy hiểm đến sức khỏe bất kỳ quy định trong 4.1 (loại nguy hiểm 3.1 đến 3.10).

CHÚ THÍCH Danh mục các hợp chất hay được sử dụng trong sơn dùng bằng tay xem tại Phụ lục F.

4.9 N-Nitrosamin

Xem A.9.

Sơn dùng bằng tay không được chứa nhiều hơn 0,02 mg/kg N-nitrosodietanolamin (NDELA), số CAS 1116-54-7).

CHÚ THÍCH Phương pháp thử phù hợp và được công nhận quy định trong EN 71-12:2013, 7.2.1 và Điều 8. Các phương pháp thử khác có thể được sử dụng nếu phù hợp cho sơn dùng bằng tay.

4.10 Dụng cụ chứa

Xem A.10.

Dụng cụ chứa sơn dùng bằng tay không được có thiết kế khiến trẻ bị nhầm lẫn với dụng cụ chứa thức ăn hoặc đồ uống.

Nhà sản xuất phải quan tâm đến vật liệu, hình dáng, thể tích, màu sắc, nhãn, bao gói và phương pháp tiếp xúc với chất chứa bên trong khi đánh giá giống như với dụng cụ chứa thức ăn hoặc đồ uống.

Phụ lục A

(tham khảo)

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

A.1 Sơn dùng bằng tay

Ngoài nước, sơn dùng bằng tay có chứa chất màu, chất kết dính, chất bảo quản và chất làm đấng và có thể thêm chất độn, chất giữ ẩm và chất hoạt động bề mặt. Sơn dùng bằng tay có thể được tạo màu bằng cách sử dụng chất màu hoặc hỗn hợp chứa chất màu và các chất thành phần khác được kết hợp trong sơn dùng bằng tay để tạo màu cho sơn dùng bằng tay.

A.2 Chất màu

Xem 4.2.

Phụ lục B đưa ra danh mục các chất màu phù hợp cho sơn dùng bằng tay đáp ứng các yêu cầu về một số tạp chất. Danh mục này bao gồm các chất màu dùng riêng cho sơn dùng bằng tay, màu thực phẩm và màu hóa mỹ phẩm.

Các yêu cầu chi tiết hơn về các amin thơm cũng được quy định để loại trừ các rủi ro sinh ra từ các tạp chất có trong chất màu.

Thuốc nhuộm là các hợp chất có màu đậm hoặc chất hữu cơ huỳnh quang, thường truyền màu cho một chất nền bằng cách hấp thụ chọn lọc ánh sáng. Chúng hòa tan và/hoặc đi qua bởi một quy trình mà sẽ phá hủy cấu trúc tinh thể bất kỳ bằng cách hấp thụ, hòa tan dung dịch và cầm màu cơ học hoặc bằng các liên kết cộng hóa trị hoặc ion.

Pigment là chất rắn vô cơ hoặc hữu cơ dạng hạt có màu, đen, trắng hoặc phát huỳnh quang mà thường không tan và không chịu tác động vật lý cũng như hóa học bởi dung môi hoặc chất nền mà chúng được kết hợp. Chúng thay đổi ngoại quan bằng cách hấp thụ chọn lọc và/hoặc tán xạ ánh sáng. Pigment thường được phân tán trong dung môi hoặc chất nền, ví dụ trong sản xuất mực, sơn, chất dẻo hoặc vật liệu polyme khác. Pigment duy trì cấu trúc tinh thể hoặc hạt trong quá trình tạo màu.

A.3 Chất bảo quản

Xem 4.3.

Việc sử dụng chất bảo quản phù hợp trong hệ nước như sơn dùng bằng tay là cần thiết để chống lại sự phát triển của vi sinh vật, nấm, tảo và đảm bảo hợp chất hợp vệ sinh.

Các chất bảo quản được phép sử dụng trong sơn dùng bằng tay được liệt kê trong Phụ lục D. Các tính chất sau đã được đưa ra xem xét khi xây dựng danh mục này: có hiệu quả cao đối với vi sinh vật bởi tính độc phù hợp (ví dụ ít độc cho người, bay hơi thấp, ít mùi) kết hợp với tính năng kỹ thuật phù hợp

(ví dụ khả năng hòa tan trong hệ nước, tính bền với các thành phần khác, bền với tác động hóa học hoặc vật lý) và tính năng môi trường thích hợp [ví dụ halogen hữu cơ có thể hấp thụ (AOX) thấp, tính bền thấp]. Danh mục bao gồm các chất bảo quản đã được phép dùng cho mỹ phẩm hoặc thực phẩm.

A.4 Nguyên tố

Xem 4.4.

Giá trị giới hạn và phương pháp thử sự thôi nhiễm của một số nguyên tố độc hại có trong sơn dùng bằng tay được quy định trong TCVN 6238-3 (ISO 8124-3), Bảng 1, dòng 3.

A.5 Giới hạn cho các amin thơm bậc 1

Xem 4.5.1.1 và 4.5.1.2.

Bảng 1 đưa ra bốn amin thơm bậc 1 không được có trong sơn dùng bằng tay ở giới hạn định lượng (LOQ) khi sử dụng kỹ thuật GC-MS trong Phụ lục C là phương pháp phát hiện. Bảng 2 đưa ra danh mục 24 amin thơm bậc 1 lấy từ Bảng 2 của EN 71-7:2014 "Các amin thơm bậc 1 khác có thể gây ung thư (danh mục chưa đầy đủ). Do đó, danh mục các amin thơm trong Bảng 2 của tiêu chuẩn này được coi là danh mục chưa đầy đủ và không có các amin thơm bậc 1 khác sẽ được phân tích. Thông tin cung cấp trong Điều Sắc ký đồ (C.6.5) và Độ chụm (C.8) bao gồm 4 amin thơm bậc 1 được liệt kê trong Bảng 1 và 18 amin thơm bậc 1 được liệt kê trong Bảng 2. Kết quả 18 amin thơm thay cho 23 amin thơm bậc 1 trong Bảng 2 phản ánh khó khăn của việc thu thập các chuẩn thương mại phù hợp tại thời điểm biên soạn tiêu chuẩn này. Thông tin trong C.5 và C.8 yêu cầu có được phân tích thành thạo với các thông tin chỉ ra trong việc xác định các amin thơm bậc 1 khác khi có sẵn chất chuẩn hiệu chuẩn. Giới hạn của các amin thơm bậc 1 không áp dụng cho axit aminocarboxylic hoặc axit aminosulfonic vì chúng được coi là không có hại.

A.6 Giới hạn của benzo[α]pyren

Xem 4.5.2.

Benzo[α]pyren trong sơn dùng bằng tay được giới hạn theo giới hạn phân tích định lượng (LOQ) hiện có bằng 0,02 mg/kg.

A.7 Mùi và vị

Xem 4.6

Việc thêm chất làm ngọt, chất tạo mùi và tạo hương thơm vào sơn dùng bằng tay có thể được xác định bằng cách đánh giá các thành phần riêng biệt trong thành phần của sơn dùng bằng tay.

Yêu cầu cho thêm chất làm đắng vào sơn dùng bằng tay nhằm giảm thiểu nguy cơ trẻ nuốt vào do chúng có thể vô tình hoặc cố ý đưa ngón tay vào miệng.

Nên lưu ý các sản phẩm được cho thêm chất làm trắng phải thể hiện vị đắng rõ rệt mà có thể duy trì trong một thời gian, sau khi cho vào miệng.

Kinh nghiệm chỉ ra rằng vị đắng trong sơn dùng bằng tay sẽ lưu giữ cho đến cuối đời của sản phẩm nếu một trong hai chất làm trắng nêu trong Bảng 4 được sử dụng trong sơn dùng bằng tay đã pha loãng như nêu trong 4.6.

A.8 Giá trị pH

Xem 4.7.

Việc sử dụng canxi cacbonat có thể tăng giá trị pH đến pH 10 do việc phân ly nhiều hơn khi pha loãng với nước theo TCVN 8317-9 (ISO 787-9).

Một số công thức có chứa canxi cacbonat cho pH cao hơn 10 vì sự pha loãng của sơn dùng bằng tay trong nước cất. Điều này cũng có thể xảy ra với một lượng nhỏ của canxi cacbonat trong sơn dùng bằng tay. Sự tăng cao như vậy là hiện tượng giả phân tích, không xảy ra khi sử dụng nước máy để pha loãng sơn dùng bằng tay.

A.9 N-Nitrosamin

Xem 4.9.

Để tránh tạo thành N-nitrosamin, không nên sử dụng công thức có kết hợp với dietanolamin và trietanolamin (được biết là thường bị nhiễm dietanolamin hoặc có thể bị phân hủy thành dietanolamin) với nguồn nitrit có thể có trong một số chất bảo quản (ví dụ bronopol) và vật liệu thô khác.

Công việc được tiến hành khi xây dựng EN 71-12 đã chỉ ra rằng N-nitrosamin duy nhất phù hợp cho sơn dùng bằng tay là N-nitrosodietanolamin (NDELA), CAS No.:1116-54-7. Kết quả là tiêu chuẩn này đưa ra giới hạn của NDELA. EN 71-12 đề cập đến N-nitrosamin khác vì tham khảo hướng dẫn an toàn đồ chơi trẻ em của EU nhưng các N-nitrosamin khác cũng không được phát hiện có trong sơn dùng bằng tay.

EN 71-12:2013 có đưa ra phương pháp thử để xác định NDELA trong sơn dùng bằng tay nhưng có thể sử dụng các phương pháp khác nếu chúng được công nhận cho phép xác định NDELA trong một nền sơn bằng tay điển hình.

A.10 Dụng cụ chứa

Xem 4.10

Yêu cầu này nhằm giảm thiểu nguy cơ trẻ em nhiễm sơn dùng bằng tay với thực phẩm hoặc nước uống. Yêu cầu này chỉ là một trong các yêu cầu khác (ví dụ chất làm trắng, không mùi, không ngọt, không thơm, cảnh báo cha mẹ phải giám sát) để tránh việc trẻ em nuốt sơn dùng bằng tay (ví dụ với trẻ từ hai tuổi trở lên).

A.11 Hướng dẫn dán nhãn

Xem Phụ lục G.

Trẻ em hay có xu hướng khám phá đồ vật qua đường miệng. Các cảnh báo nhận thấy rằng trẻ em dưới ba tuổi có thể thử nếm hoặc ăn sơn dùng bằng tay, là việc mà người giám sát cần phải ngăn chặn và đề phòng. Mặc dù sơn dùng bằng tay phù hợp với tiêu chuẩn này có thể được xem là có nguy cơ tối thiểu, không khuyến cáo nuốt nhiều lần một lượng sơn dùng bằng tay.

Phụ lục B

(tham khảo)

**Danh mục các chất màu thường dùng trong sơn dùng bằng tay và cần phải phù hợp với
cả yêu cầu chung và yêu cầu riêng về độ tinh khiết**

Bảng B.1 đưa ra danh sách các chất màu hữu cơ hay sử dụng trong sơn dùng bằng tay

Bảng B.1 – Chất màu hữu cơ thường sử dụng trong sơn dùng bằng tay

TT	Màu	Tên chung CI *	Số CI	Số CAS	Giới hạn, yêu cầu và thông tin
1	Vàng	Vàng pigment 1	11680	2512-29-0	Xem ^b Kiểm tra tiêu chí tinh khiết đối với giới hạn amin và các chất dư hợp chất ghép đôi phải nhỏ hơn 1000 ppm (phần triệu)
2		Vàng pigment 3	11710	6486-23-3	Xem ^b Kiểm tra tiêu chí tinh khiết đối với giới hạn amin và các chất dư hợp chất ghép đôi phải nhỏ hơn 1000 ppm (phần triệu)
3		Vàng pigment 12	21090	6358-83-6	3,3'-diclorobenzidin ≤ 5 mg/kg; xem C.1 giới hạn phát hiện của phương pháp
4		Vàng pigment 13	21100	5102-83-0	3,3'-diclorobenzidin ≤ 5 mg/kg; xem C.1 giới hạn phát hiện của phương pháp
5		Vàng pigment 14	21095	5468-75-7	3,3'-diclorobenzidin ≤ 5 mg/kg; xem C.1 giới hạn phát hiện của phương pháp
6		Vàng pigment 17	21105	4531-49-1	3,3'-diclorobenzidin ≤ 5 mg/kg; xem C.1 giới hạn phát hiện của phương pháp
7		Vàng pigment 74	11741	6358-31-2	Kiểm tra tiêu chí tinh khiết đối với giới hạn amin và các chất dư hợp chất ghép đôi phải nhỏ hơn 1000 ppm (phần triệu)
8		Vàng pigment 138	56300	30125-47-4	
9		Vàng pigment 139	56298	36888-99-0	
10		Vàng pigment 151	13980	31837-42-0	
11	Vàng	Vàng pigment 154	11781	68134-22-5	Kiểm tra tiêu chí tinh khiết đối với giới hạn amin và các chất dư hợp chất ghép đôi phải nhỏ hơn 1000 ppm (phần triệu)
12		Vàng pigment 155	200310	68516-73-4	
13		Vàng pigment 185	56290	76199-85-4	
14		Vàng tự nhiên 3	75300	458-37-7	Loại thực phẩm, ví dụ trong luật của EU (2008/128/EC), E 100
15		Vàng tự nhiên 6	75100	89382-88-7 27876-94-4	

* Chỉ số màu được Hiệp hội các nhà Nhuộm màu (The Society of Dyers and Colourists, PO Box 244, Perkin House 82 Grattan Road, Bradford, West Yorkshire BD1 2JB, United Kingdom, www.colour-index.org) công bố. Thuốc nhuộm được phân loại dựa trên cả Tên chung CI và số CI. Đây chỉ là các "chất màu cần thiết" xác định bởi Chỉ số màu.

^b Chất này bị cấm theo luật (EC) No 1223/2009⁽¹⁾: "Không được sử dụng trong các sản phẩm cho mắt" hoặc "Không sử dụng cho các sản phẩm tiếp xúc màng nhầy"

^c Chất này bị cấm theo luật (EC) No 1223/2009⁽¹⁾: "Các sản phẩm rửa trôi"

^d Thuốc nhuộm azo thường tạo thành bởi phản ứng của quá trình diazo hóa amin thơm bậc 1 mà được chuyển thành hợp chất diazo, phản ứng tiếp theo với hợp chất có chứa nhóm metylen hoạt động được gọi là hợp chất ghép đôi.

Bảng B.1 (tiếp theo)

TT	Màu	Tên chung CI *	Số CI	Số CAS	Giới hạn, yêu cầu và thông tin
16		Vàng tự nhiên 26	75130	7235-40-8	Loại thực phẩm, ví dụ trong luật của EU (2008/128/EC), E 160 a
17		Vàng tự nhiên 27	75135	79-75-4 3720-72-7	Loại thực phẩm, ví dụ trong luật của EU (2008/128/EC), E 161 d
18	Cam	Cam pigment 13	21110	3520-72-7	Kiểm tra tiêu chí tinh khiết đối với giới hạn amin và giới hạn thành phần ghép đôi ^d Sự kết hợp với Đen pigment 7 phải được kiểm tra giải phóng 3,3'-diclorobenzen 3,3'-diclorobenzidin ≤ 5 mg/kg; xem C.1 giới hạn phát hiện của phương pháp
19	Cam	Cam pigment 34	21115	15793-73-4	Kiểm tra tiêu chí tinh khiết đối với giới hạn amin và giới hạn hợp chất ghép đôi ^d Sự kết hợp với Đen pigment 7 phải được kiểm tra việc giải phóng 3,3'-diclorobenzen 3,3'-diclorobenzidin ≤ 5 mg/kg; xem C.1 giới hạn phát hiện của phương pháp
20		Cam pigment 43	71105	4424-06-0	Xem ^b
21		Cam pigment 71	561200	86432-50-8	
22		Cam pigment 73	56117	84632-59-7	
23		Cam tự nhiên 4	75120	8015-67-6	Loại thực phẩm, ví dụ trong luật của EU (2008/128/EC), E 160 b
24	Đỏ	Đỏ pigment 48:2	15865:2	7023-61-2	
25		Đỏ pigment 48:3	15865:3	15782-05-5	
26		Đỏ pigment 57:2	15850:2	17852-98-1	
27		Đỏ pigment 57:1	15850:1	5281-04-9	
28		Đỏ pigment 63:1	15880:1	6417-83-0	
29		Đỏ pigment 68	15525	5850-80-6	
30		Đỏ pigment 83	58000:1	104074-25-1	
31		Đỏ pigment 122	73915	980-26-7	Xem ^c
32		Đỏ pigment 181	73360	2379-74-0	
33		Đỏ pigment 214	200660	82643-43-4	
34		Đỏ pigment 242	20067	52238-92-3	
35		Đỏ pigment 254	56110	84632-65-5	
36		Đỏ pigment 255	561050	54660-00-3	
37		Đỏ pigment 264	561300	88949-33-1	
38		Đỏ pigment 272	561150	350249-32-0	

* Chỉ số màu được Hiệp hội các nhà Nhuộm màu (The Society of Dyers and Colourists, PO Box 244, Perkin House 82 Grattan Road, Bradford, West Yorkshire BD1 2JB, United Kingdom, www.colour-index.org) công bố. Thuốc nhuộm được phân loại dựa trên cả Tên chung CI và số CI. Đây chỉ là các "chất màu cần thiết" xác định bởi Chỉ số màu.

^b Chất này bị cấm theo luật (EC) No 1223/2009⁽⁸⁾: "Không được sử dụng trong các sản phẩm cho mắt" hoặc "Không sử dụng cho các sản phẩm tiếp xúc màng nhầy"

^c Chất này bị cấm theo luật (EC) No 1223/2009⁽⁸⁾: "Các sản phẩm rửa trôi"

^d Thuốc nhuộm azo thường tạo thành bởi phản ứng của quá trình diazo hóa amin thơm bậc 1 mà được chuyển thành hợp chất diazo, phản ứng tiếp theo với hợp chất có chứa nhóm metylen hoạt động được gọi là hợp chất ghép đôi.

Bảng B.1 (tiếp theo)

TT	Màu	Tên chung CI *	Số CI	Số CAS	Giới hạn, yêu cầu và thông tin
39	Đỏ	Đỏ tự nhiên 4	75470	1390-65-4 1260-17-9	Loại thực phẩm, ví dụ trong luật của EU (2008/128/EC), E 120
40	Tím	Tím pigment 19	73900	1047-16-1	Xem ^c
41		Tím pigment 23	51319	215247-95-3 6358-30-1	Xem ^c
42	Xanh da trời	Xanh da trời pigment 15	74160	147-14-8 12239-87-1 27614-71-7 68987-63-3 16040-69-0	Kiểm tra tiêu chí tinh khiết đối với giới hạn PCB, PCDD/DF và HCB Ví dụ, giới hạn được quy định trong luật hóa chất của EU (xem luật EC No 1907/2006 "REACH", phụ lục XVII) Xanh da trời pigment 15:2 và 15:4 được xử lý bề mặt. Trước khi sử dụng chất xử lý bề mặt, nhà sản xuất phải liên hệ với nhà cung cấp về thành phần và các nguy cơ
43		Xanh da trời pigment 16	74100	574-93-6	Xem ^c
44		Xanh da trời pigment 60	69800	81-77-6	
45	Xanh lá	Xanh lá pigment 7	74260	1328-53-6	Xem ^b
46		Xanh lá tự nhiên 3	74265	14302-13-7	
47			75810	8049-84-1 11006-34-1	Loại thực phẩm, ví dụ trong luật của EU (2008/128/EC), E 140 và E 141

* Chỉ số màu được Hiệp hội các nhà Nhuộm màu (The Society of Dyers and Colourists, PO Box 244, Perkin House 82 Grattan Road, Bradford, West Yorkshire BD1 2JB, United Kingdom, www.colour-index.org công bố. Thuốc nhuộm được phân loại dựa trên cả Tên chung CI và số CI. Đây chỉ là các "chất màu cần thiết" xác định bởi Chỉ số màu.

^b Chất này bị cấm theo luật (EC) No 1223/2009⁽⁸⁾: "Không được sử dụng trong các sản phẩm cho mắt" hoặc "Không sử dụng cho các sản phẩm tiếp xúc màng nhầy"

^c Chất này bị cấm theo luật (EC) No 1223/2009⁽⁸⁾: "Các sản phẩm rửa trôi"

^d Thuốc nhuộm azo thường tạo thành bởi phản ứng của quá trình diazo hóa amin thơm bậc 1 mà được chuyển thành hợp chất diazo, phản ứng tiếp theo với hợp chất có chứa nhóm metylen hoạt động được gọi là hợp chất ghép đôi.

Bảng B.2 đưa ra danh mục các chất màu không hữu cơ hay sử dụng trong sơn dùng bằng tay

Bảng B.2 – Chất màu không hữu cơ thường sử dụng trong sơn dùng bằng tay

TT	Màu	Tên chung CI *	Số CI	Số CAS	Giới hạn, yêu cầu và thông tin
48	Vàng	Vàng pigment 42	77492	51274-00-1	Vàng sắt oxit Loại thực phẩm, ví dụ trong luật của EU (2008/128/EC), E 172
49	Đỏ	Đỏ pigment 101	77491	1309-37-1	Loại thực phẩm, ví dụ trong luật của EU (2008/128/EC), E 172
50	Xanh da trời	Xanh da trời pigment 29	77007	1317-97-1 57455-37-5	Màu xanh biển
51	Trắng	Trắng pigment 4	77947	1314-13-2	Thiếc oxit
52		Trắng pigment 6	77891	13463-67-7	Loại thực phẩm, ví dụ trong luật của EU (2008/128/EC), E 171
53		Trắng pigment 18	77220	207-439-9 208-915-9	Phần Loại thực phẩm, ví dụ trong luật của EU (2008/128/EC), E 170 Hỗn hợp canxi cacbonat, magie cacbonat
54		Trắng pigment 19	77004 77005	8047-76-5	Nhôm silicat, hydrated
55		Bạc	77820	7440-22-4	Loại thực phẩm, ví dụ trong luật của EU (2008/128/EC), E 174
56		Trắng pigment 21	77120	7727-43-7	Blancfixe
57		Trắng pigment 25	77231	91315-45-6	Thạch cao
58		Nhôm, thiếc, magie và canxi stearat	-	Thay đổi	
59		Đen	Đen pigment 6	77266	1333-86-4
60	Đen pigment 7		77266	1333-86-4	Than đen Chất lượng tiếp xúc thực phẩm
61	Đen pigment 11		77499	12227-89-3	Loại thực phẩm, ví dụ trong luật của EU (2008/128/EC), E 172
62	Nâu	Kim loại pigment 3	77480	7440-57-5	Vàng Loại thực phẩm, ví dụ trong luật của EU (2008/128/EC), E 175
63	Cam	Oxit sắt III	77489	Thay đổi	Loại thực phẩm, ví dụ trong luật của EU (2008/128/EC), E 172

* Chỉ số màu được Hiệp hội các nhà Nhuộm màu (The Society of Dyers and Colourists, PO Box 244, Perkin House 82 Grattan Road, Bradford, West Yorkshire BD1 2JB, United Kingdom, www.colour-index.org công bố. Thuốc nhuộm được phân loại dựa trên cả Tên chung CI và số CI. Đây chỉ là các "chất màu cần thiết" xác định bởi Chỉ số màu.

Phụ lục C

(quy định)

Phương pháp phát hiện các chất màu azo và xác định amin thơm bậc 1 tự do

C.1 Quy định chung

Đối với việc phát hiện một số chất màu azo, mẫu được xử lý với natri dithionit trong dung dịch đệm xitrate (pH 6) tại 70 °C trong một bình kín. Sau phản ứng khử, amin tạo thành được chiết với tert-butyl methyl ete (MTBE) bằng cột chiết pha rắn SPE "kieselguhr". Chất chiết ete sau đó được cô đặc cẩn thận bằng máy cô quay hoặc thiết bị tương tự và cần được hòa tan với acetonnitril hoặc dung môi phù hợp khác, tùy thuộc vào quy trình phát hiện/xác định được sử dụng.

Việc phát hiện/xác định các amin là kết quả của phương pháp tách khử hoặc do amin có sẵn trong mẫu là các amin thơm tự do được thực hiện bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao với detector diot-array (HPLC/DAD) hoặc bằng phương pháp sắc ký khí mao quản với bộ phát hiện chọn lọc khối phổ (GC-MS).

Amin phải được nhận biết bằng một trong các kỹ thuật tách sắc ký được nêu trong phụ lục này. Trừ khi việc nhận dạng tương đương đạt được (bằng GC-MS và so sánh thời gian lưu với chuẩn đã biết), việc xác nhận lại kết quả riêng phải đạt được bằng kỹ thuật tách thay thế phù hợp (để tránh lặp việc giải mã sai, ví dụ đồng phân của amin được nhận dạng).

CHÚ THÍCH 1 Một số amin có thể không bền nhiệt và không thể xác định được bằng phương pháp sắc ký khí. Việc định lượng các amin được thực hiện bằng HPLC/DAD hoặc GC-MS.

CHÚ THÍCH 2 Một số amin tách khử trong điều kiện khử trong C.6.2 theo Bảng C.1

Bảng C.1 – Hợp chất amin và sản phẩm tách khử

Hợp chất amin	Sản phẩm tách khử
<i>o</i> -Aminoazotoluen	<i>o</i> -Toluidin, 2-Methyl- <i>p</i> -phenylenediamin
2-Amino-4-nitrotoluen	4-Methyl- <i>m</i> -phenylenediamin
4-Aminoazobenzen	<i>p</i> -Phenylenediamin, Anilin

4-Aminoazobenzen bị tách khử thành *p*-phenylenediamin và anilin; *o*-aminoazotoluene bị tách khử thành 2-methyl-*p*-phenylenediamin và *o*-toluidin; và 5-nitro-*o*-toluidine bị tách khử thành 4-methyl-*m*-phenylenediamin.

Một chất màu azo bị cấm được cho là có tồn tại trong sơn dùng bằng tay nếu khi tách khử tạo thành một hoặc nhiều amin thơm cho trong Bảng 1 và 2 ở nồng độ vượt quá 30 mg/kg.

Từng amin thơm bậc 1 được cho trong Bảng 1 được cho là xác định được ở nồng độ trên 5mg/kg

C.2 Thuốc thử

Các thuốc thử cấp tinh khiết phân tích phải được sử dụng, nếu không có quy định khác.

C.2.1 Metanol

C.2.2 Acetonitril

C.2.3 *tert*-Butyl metyl ete

C.2.4 Đệm citrate/natri hydroxit, $c(\text{trinatrit citrat}) = 0,06 \text{ mol/l}$, pH 6, được gia nhiệt trước đến $70 \text{ }^\circ\text{C}$ hoặc $37 \text{ }^\circ\text{C}$: Hòa tan 12,6 g citric axit monohydrate và 6,4 g natri hydroxit trong 900 ml nước. Cho thêm nước đến 1 L¹⁾.

C.2.5 Dung dịch natri dithionite, pha mới trong nước, $\rho = 200 \text{ mg/ml}$.

C.2.6 Cột SPE "kieselguhr" dạng hạt, khan²⁾

C.2.7 Natri sunfat khan

C.2.8 Chuẩn amin, các amin thơm được liệt kê trong Bảng 1 và 2.

CHÚ THÍCH Các amin trong Bảng 1 và 2 là các chất có khả năng gây ung thư (Nhóm.1A và 1B). Việc tiếp xúc với các hóa chất này yêu cầu phải hết sức cẩn thận và an toàn.

C.2.9 Chuẩn nội cho phép sắc ký khí

C.2.9.2 IS 1: 2,4,5-tricloroanilin, CAS No. 636-30-6.

C.2.9.2 IS 2: 4-amino-2-metylquinolin, CAS No. 6628-04-2.

C.2.9.3 IS 3: Tributylphosphat, CAS No. 126-73-8

C.2.10 Dung dịch chuẩn

C.2.10.1 Dung dịch gốc của amin thơm

Chuẩn bị một dung dịch gốc có chứa 100 mg/l của mỗi amin thơm (C.2.8) trong methanol (C.2.1). Dung dịch này phải được để trong chỗ tối ở $(-18 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$.

¹⁾ Dung dịch "sẵn sàng để sử dụng", Merck-Nr.1.09437 là một ví dụ về sản phẩm thương mại phù hợp. Thông tin này nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn và không phải là khuyến nghị của ISO về sản phẩm này.

²⁾ Chromabond® XTR là ví dụ về sản phẩm thương mại phù hợp. Thông tin này nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn và không phải là khuyến nghị của ISO về sản phẩm này.

C.2.10.2 Dung dịch xây dựng đường chuẩn

Chuẩn bị sáu dung dịch xây dựng đường chuẩn trong khoảng nồng độ từ 0,1 mg/l đến 5,0 mg/l bằng cách pha loãng dung dịch gốc amin thơm (C.2.10.1) vào bình định mức dung tích (100 ± 0,1) ml sử dụng MBTE (C.2.3). Trước khi pha đến vạch mức, cho thêm 0,1 ml chuẩn nội (C.2.10.3) vào từng dung dịch xây dựng đường chuẩn để thu được nồng độ chuẩn nội cuối cùng là 1 mg/l. Các dung dịch xây dựng đường chuẩn này được dùng cho phân tích GC-MS.

C.2.10.3 Dung dịch chuẩn nội

Chuẩn bị một dung dịch gốc của từng chuẩn nội (C.2.9.1 – C.2.9.3) ở nồng độ bằng 10,0 mg/l trong methanol (C.2.1).

C.2.10.4 Dung dịch thu hồi amin thơm

Chuẩn bị dung dịch thu hồi có chứa 10 mg/l của từng amin thơm (C.2.10.1) trong methanol (C.2.1). Dung dịch này phải được để trong chỗ tối ở (-18 ± 2) °C.

Độ ổn định của tất cả các dung dịch xây dựng đường chuẩn phải được kiểm tra thường xuyên. Chúng phải ổn định đến 6 tháng khi được để trong chỗ tối ở (-18 ± 2) °C.

CHÚ THÍCH Dung môi được dùng tùy thuộc vào phương pháp sắc ký được chọn để phân tích.

C.3 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng thiết bị phòng thí nghiệm và

C.3.1 Bình phản ứng (bình nón 50 ml) bằng thủy tinh chịu nhiệt có nút kín khí.

C.3.2 Bể cách thủy có thể duy trì nhiệt độ (37 ± 2) °C và (70 ± 2) °C

C.3.3 Cột bằng thủy tinh hoặc polypropylene, đường kính trong 25 mm đến 30 mm, dài 140 mm đến 150 mm, chứa đầy 20 g vật liệu SPE "kieselguhr" khan, hạt xốp, lấp ở đầu ra với phễu lọc sợi thủy tinh (hoặc cột SPE bán sẵn)³⁾.

C.3.4 Máy cô quay chân không hoặc hệ thống cô đặc mẫu nhiệt độ thấp tương đương.

C.3.5 Các pipet, 10 ml, 5 ml, 2 ml, 1 ml.

C.4 Thiết bị đo

Việc phân tích phải được thực hiện bằng thiết bị được chọn từ danh sách sau.

C.4.1 HPLC với rửa giải gradient và DAD

C.4.2 Sắc ký khí khối phổ

³⁾ Chromabond® XTR (Macherey-Nagel Catalogue No.730507) là ví dụ về sản phẩm thương mại phù hợp. Thông tin này nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn và không phải là khuyến nghị của ISO về sản phẩm này.

C.5 Quy trình lấy mẫu

Đồng nhất mẫu bằng cách khuấy.

C.6 Cách tiến hành

C.6.1 Chuẩn bị mẫu

Đối với cả hai phương pháp phát hiện một số chất màu azo, và xác định amin thơm bậc 1 tự do cân chính xác một mẫu đại diện xấp xỉ 1,0 g vào bình nón dung tích 50 ml (C.3.1).

C.6.2 Tách khử chất màu azo

Cho thêm khoảng 15 ml dung dịch đệm (C.2.4) được gia nhiệt đến $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ vào trong mẫu. Đậy bình nón và lắc mạnh nhanh để đồng nhất các chất, giữ ở $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ trong (30 ± 2) min.

Để đạt được sự tách khử các chất màu azo, cho thêm $(3,0 \pm 0,01)$ ml dung dịch natri ditionit (C.2.5) vào bình nón. Đậy kín bình ngay lập tức, lắc kỹ và giữ yên ở $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ thêm (30 ± 2) min nữa và sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng trong 2 min.

C.6.3 Chiết amin có thể hòa tan

Đối với việc xác định amin thơm "tự do" (xem 4.5.1.1 và 4.5.1.2), việc tách khử (C.6.2) không được thực hiện. Thay vào đó, cho thêm 20 ml dung dịch đệm (C.2.4) được gia nhiệt trước đến $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ vào trong mẫu. Đậy kín bình ngay lập tức và sau đó lắc mạnh, nhanh để đồng nhất các chất và giữ ở $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ trong 30 min.

C.6.4 Chiết pha rắn và cô đặc amin

Dung dịch thu được từ C.6.2 hoặc C.6.3 được đổ lên cột SPE mà không tráng bình nón bằng nước hoặc dung dịch đệm. Pha lỏng được giữ lại trong 30 min để hấp thụ trên cột. Các amin sau đó được chiết hai lần với 40 ml *tert*-Butyl methyl ete như mô tả dưới đây.

Trước khi chiết cột SPE, 40 ml *tert*-Butyl methyl ete đầu tiên được chia thành các phần gồm 2 phần 10 ml và một phần 20 ml để rửa bình nón. Thêm 10 ml ete vào bình nón, đậy kín và lắc mạnh. Sau 30 min để pha nước hấp thụ lên cột, gạn lớp *tert*-Butyl methyl ete ra khỏi bình nón, cho vào trong cột để lại cặn nước bất kỳ trong bình phản ứng (Lưu ý: thêm 0,2 g natri sunphat khan vào để làm khô *tert*-Butyl methyl ete). Hứng lấy dòng chất chiết chảy qua natri sunphat khan vào bình thủy tinh 100 ml để bay hơi. Quy trình này được lặp lại với phần 10 ml và 20 ml còn lại của *tert*-Butyl methyl ete. Cuối cùng, phần 40 ml thứ hai được cho trực tiếp vào trong cột.

Chất chiết *tert*-Butyl methyl ete được cô đặc cẩn thận ở nhiệt độ tối đa bằng 25°C bằng máy cô quay chân không hoặc thiết bị cô đặc tương đương đến khoảng 1 ml (không để dung dịch khô hoàn toàn). Nếu *tert*-butyl methyl không phải là dung môi của sắc ký, phần còn lại của ete được chuyển cẩn thận dưới dòng khí trơ nhẹ và phần cặn được bổ sung thêm acetonitril đến 2,0 ml vào trong ống thử chia độ. Nếu *tert* butyl methyl là dung môi yêu cầu của sắc ký, cặn được chuyển định lượng vào một ống

chia độ nhỏ và được làm đầy đến $(2,0 \pm 0,1)$ ml bằng dung dịch tráng rửa từ bình chứa sử dụng trong máy cô quay chân không hoặc thiết bị cô đặc mẫu.

Trong khi loại bỏ dung môi, có thể xảy ra sự mất mát amin lớn hoặc đáng kể nếu quy trình này không được giám sát chặt chẽ (như là chân không quá mạnh, nhiệt độ quá cao, dòng khí tro quá mạnh). Việc loại bỏ dung môi phải được thực hiện dưới ánh sáng dịu (tránh ánh sáng mặt trời trực tiếp và nếu có thể, sử dụng ánh sáng huỳnh quang trực tiếp).

Nếu để đến khô, từng cặn phải được hòa tan ngay lập tức trong $(2,0 \pm 0,1)$ ml dung môi thích hợp, ví dụ metanol trong bình thủy tinh màu hổ phách và phân tích ngay sau đó. Nếu không thể tiến hành phân tích ngay thì phải lưu giữ mẫu ở (-20 ± 2) °C.

Việc định lượng amin được tiến hành theo phương pháp HPLC/DAD hoặc GC-MS. Nếu sử dụng phương pháp GC-MS, phải sử dụng chuẩn nội.

CHÚ THÍCH Một số amin, ví dụ 2-4-toluendiamin và 2,4-diaminoanisol có độ bền rất thấp. Nếu quy trình chiết và cô đặc không được tiến hành nhanh, có thể xảy ra sự mất mát một phần hoặc toàn bộ amin.

C.6.5 Sắc ký

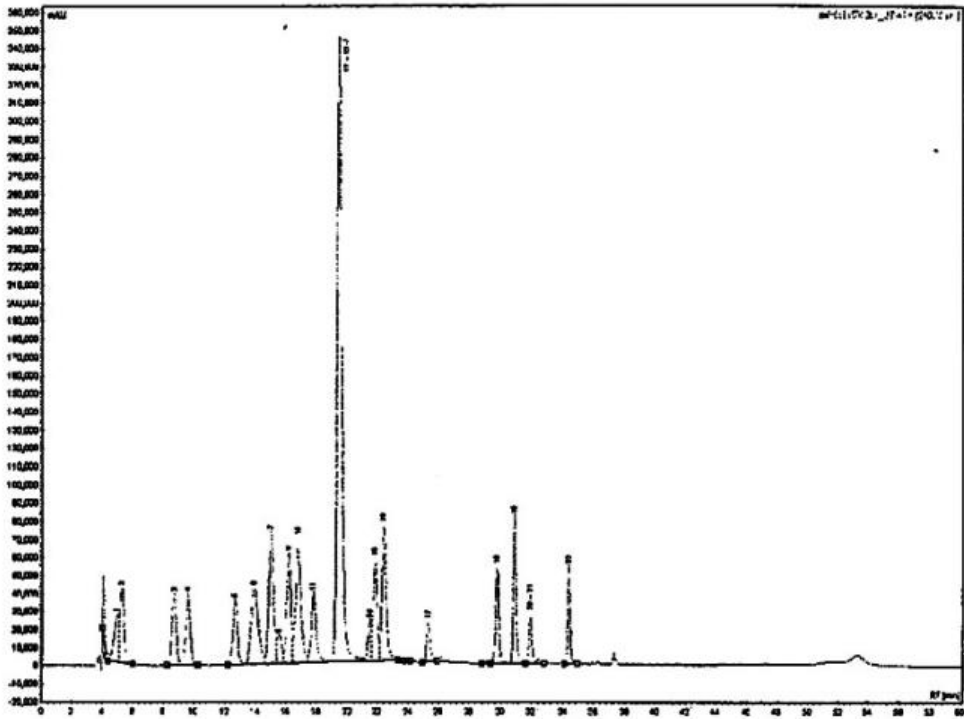
C.6.5.1 Quy định chung

Các điều kiện sau đây được cho là phù hợp đối với việc phát hiện/xác định amin thơm. Việc phân tích sơn dùng bằng tay phải được thực hiện theo phương pháp phân tích nêu trong tiêu chuẩn này. Các phương pháp phân tích thay thế hoặc thay đổi với quy trình mô tả có thể chấp nhận nếu chúng đạt được độ chính xác và độ chụm của phương pháp mô tả trong tiêu chuẩn này, nghĩa là có độ nhạy đủ và đã được công nhận cho kết quả tương đương với kết quả của các phương pháp chuẩn này.

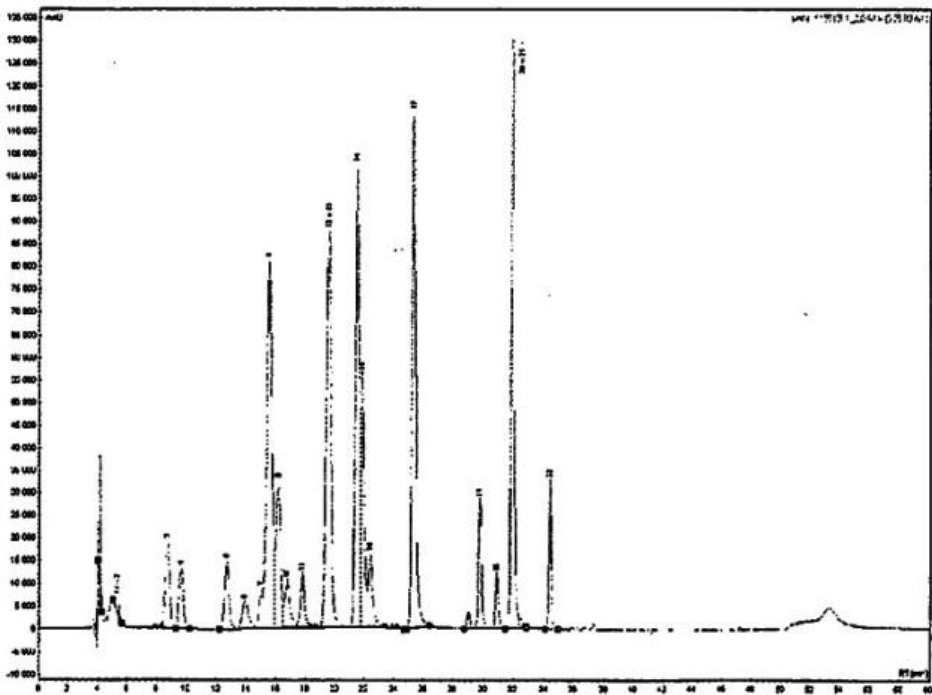
CHÚ THÍCH Đã có báo cáo rằng một số amin nhạy với nhiệt và có thể bị phá vỡ khi gia nhiệt để bơm vào cột GC, khi đó yêu cầu phải sử dụng kỹ thuật phát hiện khác thay thế.

C.6.5.2 Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)

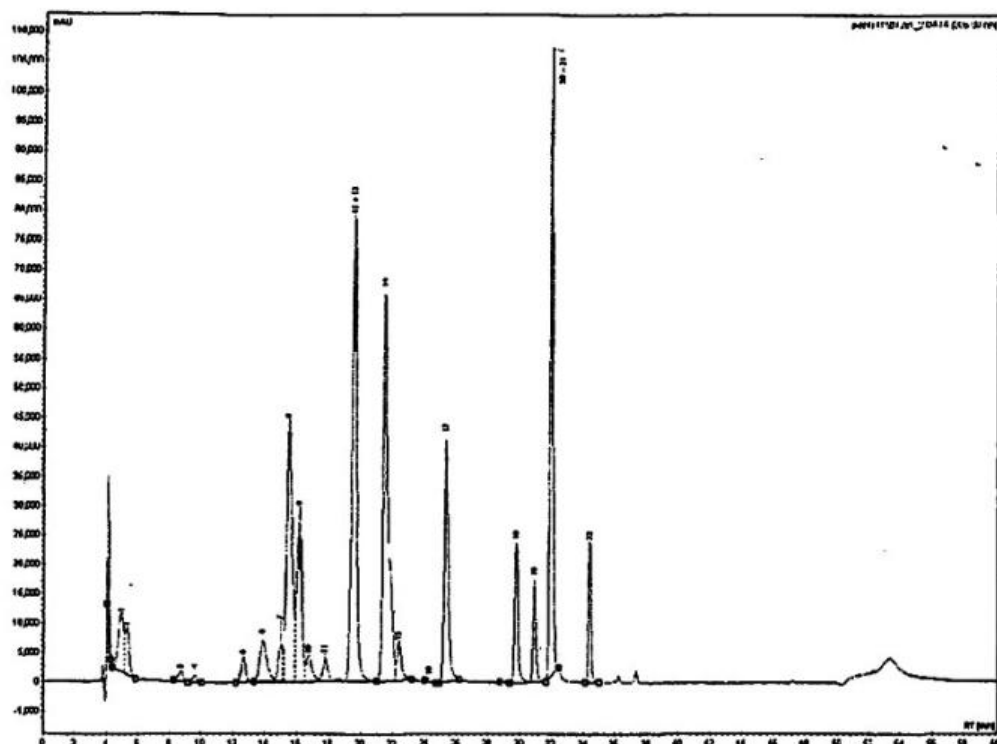
Pha 1	Acetonitril
Pha 2	0,575 g amoni dihydrogenphosphat + 0,7 g dinatri hydrogenphosphat trong 1000 ml nước, pH 6,9
Cột	hypurity Advance 250 mm x 3 mm; 5 µm
Tốc độ dòng	0,5 ml/min
Gradient	0 min 15% pha 1, trong 45 min tăng tuyến tính đến 75 % pha 1
Nhiệt độ cột	40 °C
Thể tích tiêm	5,0 µl
Phát hiện	DAD, scan hết phổ
Định lượng	ở 240 nm, 280 nm và 305 nm (xem Hình C.1 đến C.3).



Hình C.1 – Ví dụ về phổ HPLC-DAD của 22 chuẩn amin thơm hỗn hợp ở 240 nm sử dụng các điều kiện trong C.6.5.1



Hình C.2 – Ví dụ về phổ HPLC-DAD của 22 chuẩn amin thơm hỗn hợp ở 280 nm sử dụng các điều kiện trong C.6.5.1



Hình C.3 – Ví dụ về phổ HPLC-DAD của 22 chuẩn amin thơm hỗn hợp ở 305 nm sử dụng các điều kiện trong C.6.5.1

Bảng C.2 – Hướng dẫn thời gian lưu đối với LC-DAD ở 280 nm

TT	Thời gian lưu min	Amin thơm bậc 1	TT	Thời gian lưu min	Amin thơm bậc 1
1	4,97	4-methoxy- <i>m</i> -phenylenediamin	12	19,4	4-Chloro- <i>o</i> -toluidin
2	5,29	4-methyl- <i>m</i> -phenylenediamin	13	19,4	2-Naphthylamin
3	8,75	4-Methoxy anilin	14	21,52	3,3-Dimethoxybenzidin
4	9,64	<i>o</i> -toluidin	15	21,85	3,3-Dimethylbenzidin
5	12,69	6-Methoxy- <i>m</i> -toluidin	16	22,43	4,4-Thiodianilin
6	13,89	4,4-Oxydianilin	17	25,33	4,4-Methylenedi- <i>o</i> -toluidin
7	14,99	Benzidin	18	29,01	4-Aminobiphenyl
8	15,50	4-Chloroanilin	19	30,80	<i>p</i> -Aminoazobenzen
9	16,10	5-Nitro- <i>o</i> -toluidin	20	32,45	2,2-Dichloro-4,4-methylenedianilin
10	16,7	4,4-Methylenedianilin	21	32,45	3,3-Dichlorobenzidin
11	17,8	2,4,5-Trimethylanilin	22	34,37	<i>o</i> -Aminozotoluen

C.6.5.3 Sắc ký khí (GC) phổ khối

Cột mao quản	Amin RTX5 hoặc loại tương đương, dài: 30 m, đường kính trong 0,25 mm, độ dày màng: 0,25 μm , tốt nhất là khử hoạt tính đối với các amin
Bơm mẫu	chia dòng/không chia dòng
Nhiệt độ bơm	220 °C
Khí mang	Heli
Chương trình nhiệt độ	60 °C (3 min), 60 °C đến 280 °C (7°C/min), 280 °C (4 min), 280 °C đến 300 °C (10 °C/min), 300 °C (2 min)
Thể tích bơm	1,0 μl , chia dòng 1:15
Thiết bị khối phổ từ cực được khuyến dùng với quá trình ion hóa bởi va chạm điện tử ở 70 e ⁻	
Nhiệt độ GC	250 °C
Nhiệt độ nguồn	200 °C

Trong kiểu SIM, các ion phân mảnh cho phép định lượng bằng cách sử dụng một trong ba ion là ion đích và hai ion còn lại để định tính được nhận dạng trong Bảng C.3.

CHÚ THÍCH T1 được coi là ion đích để định lượng.

Thời gian cần cho mỗi ion (thời gian dừng) phải giống với tất cả các ion trong cửa sổ đã cho. Giá trị m/z được làm tròn. Giá trị chính xác phải được sử dụng là thông số SIM.

Bảng C.3 – Danh mục các ion cho phép định lượng

Amin thơm bậc 1	Ion đích m/z	Định tính 1 m/z	Định tính 2 m/z
o-toluidin	106	107	77
4-Chloroanilin	127	129	92
4-Methoxy aniline	108	123	80
6-Methoxy- <i>m</i> -toluidin	122	137	94
2,4,5-Trimethylanilin	135	120	134
4-Chloro- <i>o</i> -toluidin	106	141	140
4-methyl- <i>m</i> -phenylenediamin	121	122	94
4-methoxy- <i>m</i> -phenylenediamin	123	138	95
2-Naphthylamin	143	115	116
5-Nitro- <i>o</i> -toluidin	152	106	78
4-Aminobiphenyl	169	168	170
<i>p</i> -Aminoazobenzen	92	197	120
4,4-Oxydianilin	200	108	171
Benzidin	184	183	185

Bảng C.3 (tiếp theo)

4,4-Methylenedianilin	198	197	106
o-Aminozotoluen	106	225	134
4,4-Methylenedi-o-toluidin	226	211	225
3,3-Dimethylbenzidin	212	213	106
4,4-Thiodianilin	216	184	215
3,3-Dichlorobenzidin	252	254	126
2,2-Dichloro-4,4-methylenedianilin	232	266	195
3,3-Dimethoxybenzidin	244	201	229
2,4,5-Tricloroanilin	195		
4-Amino-2-Methylquinolin	158		
Tributyl phosphat	99		

C.6.5.4 Dung sai cho phép tối đa

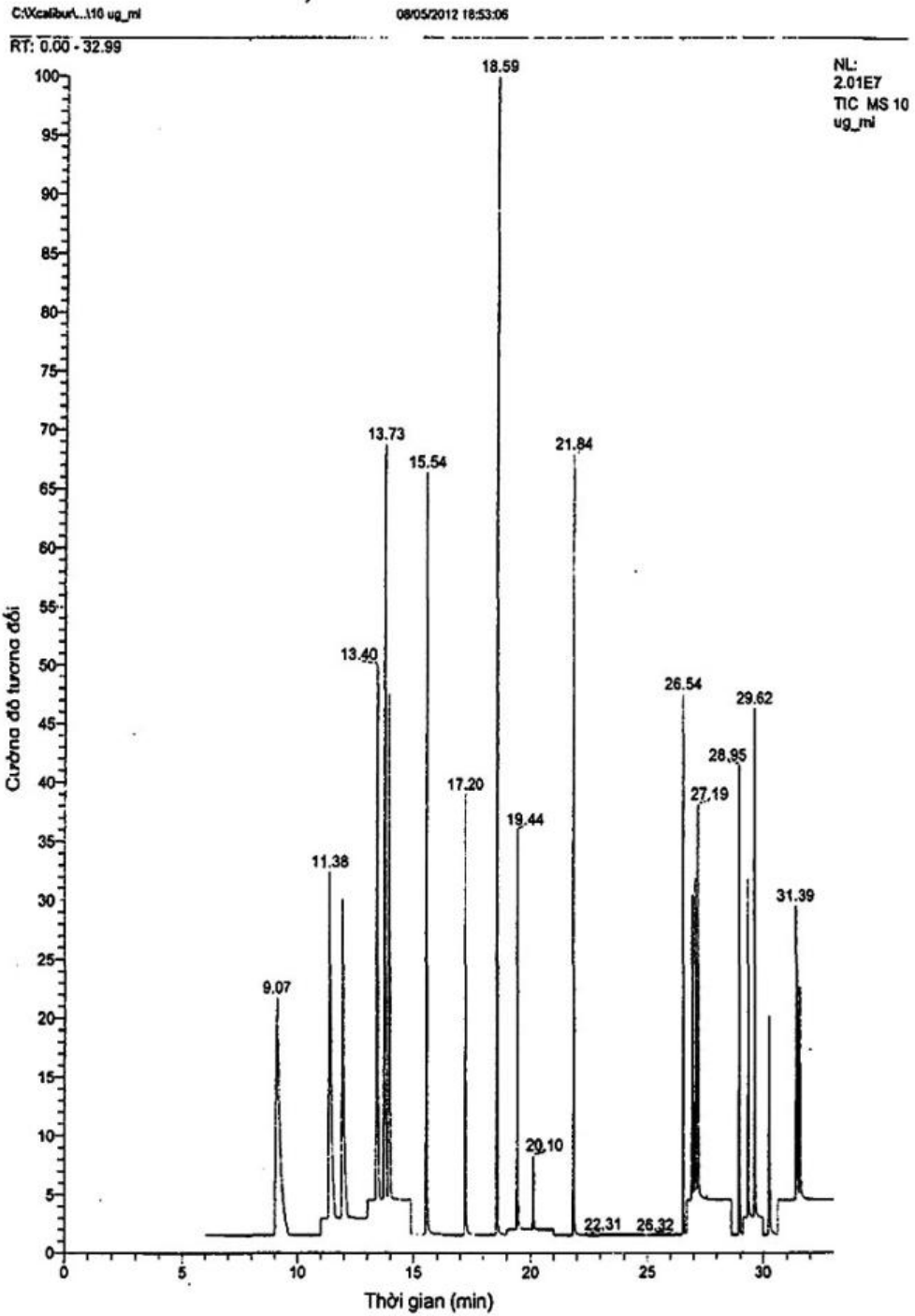
Cường độ tương đối của ion định lượng tương ứng với hai định tính, được biểu thị bằng phần trăm cường độ của ion có cường độ lớn nhất, phải tương đương với các ion của dung dịch xây dựng đường chuẩn ở nồng độ so sánh được, được xác định trong cùng điều kiện, trong khoảng dung sai cho trong Bảng C.4.

Chuẩn xây dựng đường chuẩn được sử dụng là chuẩn đối chứng phải nằm ở giữa đường chuẩn.

Bảng C.4 – Dung sai cho phép tối đa đối với cường độ ion tương đối

Cường độ tương đối % của độ nhạy ion	Khoảng đáp ứng tương đối
> 50 %	± 10 %
> 20 % - 50 %	± 15 %
> 10 % - 20 %	± 20 %
≤ 10 %	± 50 %

Hình C.4 đưa ra ví dụ về sắc ký GC-MS của 22 amin thơm hỗn hợp. Bảng C.5 đưa ra hướng dẫn của thời gian lưu đối với GC-MS.



Hình C.4 – Ví dụ về sắc ký GC-MS của 22 amin thơm hỗn hợp

Bảng C.5 – Hướng dẫn về thời gian lưu đối với GC-MS

TT	Thời gian lưu min	Amin thơm bậc 1	TT	Thời gian lưu min	Amin thơm bậc 1
1	9,07	<i>o</i> -toluidin	12	26,54	<i>p</i> -Aminoazobenzen
2	11,38	4-Methoxy anilin	13	26,94	4,4-Oxydianilin
3	11,93	4-Chloroanilin	14	27,07	Benzidine
4	13,40	6-Methoxy- <i>m</i> -toluidin	15	27,19	4,4-Methylenedianilin
5	13,73	2,4,5-Trimethylanilin	16	28,95	<i>o</i> -Aminozotoluen
6	13,92	4-Chloro- <i>o</i> -toluidin	17	29,33	4,4-Methylenedi- <i>o</i> -toluidin
7	15,53	4-methyl- <i>m</i> -phenylenediamin	18	29,62	3,3-Dimethylbenzidin
8	17,20	4-methoxy- <i>m</i> -phenylenediamin	19	30,26	4,4-Thiodianilin
9	18,58	2-Naphthylamin	20	31,39	3,3-Dichlorobenzidin
10	19,43	5-Nitro- <i>o</i> -toluidin	21	31,42	2,2-Dichloro-4,4-methylenedianilin
11	21,84	4-Aminobiphenyl	22	31,53	3,3-Dimethoxybenzidin

C.6.6 Kiểm tra hệ thống phân tích

Để kiểm tra quy trình phân tích, thêm 0,2 ml dung dịch chuẩn (C.2.10.4) và 1,0 ml methanol vào bình phản ứng C.3.1 có chứa 15 ml dung dịch đệm đã được gia nhiệt trước đến $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$. Sau đó tiếp tục quy trình từ C.6.2 (câu hai). Tỷ lệ thu hồi của amin thường mong muốn lớn hơn 70 % loại trừ đối với 4-methyl-*m*-phenylenediamin, 4-methoxy-*m*-phenylenediamin, 2-naphthylamin, *p*-aminoazobenzen và *o*-aminoazotoluen, trong đó độ thu hồi nằm trong khoảng từ 10 % đến 50 %.

C.7 Tính toán

Nồng độ amin thơm được tính toán từ diện tích của mỗi pic amin thơm được tính theo khối lượng, w theo mg/kg của từng amin thành phần riêng lẻ trong vật liệu thử theo công thức 1:

$$w = \frac{A_s \cdot C_c \cdot V_s}{A_c \cdot E_s} \quad (\text{C.1})$$

Trong đó

- A_s là diện tích của pic amin trong dung dịch mẫu, tính theo đơn vị diện tích;
- A_c là diện tích của pic amin trong dung dịch hiệu chuẩn, tính theo đơn vị diện tích;
- C_c là nồng độ của amin trong dung dịch hiệu chuẩn ($\mu\text{g/ml}$);
- E_s là khối lượng ban đầu của mẫu trong dung dịch cuối (g);

V_s là thể tích của dung dịch thử thu được theo C.6.4 sử dụng phân tích sắc ký (ml).

Nếu sử dụng chuẩn nội, phần khối lượng của amin (w) được tính theo công thức:

$$w = \frac{A_{IS(S)}}{A_{IS(C)}} \quad (C.2)$$

Trong đó

w là phần khối lượng của từng amin thơm trong vật liệu thử, tính theo mg/kg;

$A_{IS(S)}$ là diện tích pic của chuẩn nội trong dung dịch mẫu, tính theo đơn vị diện tích;

$A_{IS(C)}$ là diện tích pic của chuẩn nội trong dung dịch xây dựng đường chuẩn, tính theo đơn vị diện tích.

C.8 Độ chụm

C.8.1 Tuyến tính

Hệ số tương quan phải > 0,990.

C.8.2 Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

LOD và LOQ của phương pháp sử dụng trong thiết bị GC-MS và LC-DAD được nêu trong Bảng C.6 và C.7.

Bảng C.6 – Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) sử dụng GC-MS

Amin thơm bậc 1	LOD mg/l	LOQ mg/kg	Amin thơm bậc 1	LOD mg/l	LOQ mg/kg
<i>o</i> -toluidin	0,02	0,5	<i>p</i> -Aminoazobenzen	0,02	0,5
4-Methoxy anilin	0,02	0,5	4,4-Oxydianilin	0,05	1,0
4-Chloroanilin	0,02	0,5	Benzidin	0,05	0,5
6-Methoxy- <i>m</i> -toluidin	0,02	0,5	4,4-Methylenedianilin	0,05	1,0
2,4,5-Trimethylanilin	0,02	0,2	<i>o</i> -Aminozotoluen	0,02	0,5
4-Chloro- <i>o</i> -toluidin ^a	0,02	0,5	4,4-Methylenedi- <i>o</i> -toluidin	0,05	1,0
4-methyl- <i>m</i> -phenylenediamin	0,02	0,2	3,3-Dimethylbenzidin	0,04	1,0
4-methoxy- <i>m</i> -phenylenediamin	0,05	0,5	4,4-Thiodianilin	0,04	1,0
2-Naphthylamin ^a	0,01	0,2	3,3-Dichlorobenzidin	0,05	1,0
5-Nitro- <i>o</i> -toluidin	0,05	1,0	2,2-Dichloro-4,4-methylenedianilin	0,05	1,0
4-Aminobiphenyl ^a	0,01	0,2	3,3-Dimethoxybenzidin	0,05	1,0

^a Các amin thơm bậc 1 không thể xác định khi thử theo phương pháp nêu trong Phụ lục C.

Bảng C.7 – Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) sử dụng LC-DAD ở 240 nm

Amin thơm bậc 1	LOD mg/l	LOQ mg/kg	Amin thơm bậc 1	LOD mg/l	LOQ mg/kg
<i>o</i> -toluidin	1,0	2,0	<i>p</i> -Aminoazobenzen	1,0	2,0
4-Methoxy anilin	1,0	2,0	4,4'-Oxydianilin	1,0	2,0
4-Chloroanilin	1,0	2,0	Benzidin	-	-
6-Methoxy- <i>m</i> -toluidin	1,0	2,0	4,4'-Methylenedianilin	1,0	2,0
2,4,5-Trimethylanilin	1,0	2,0	<i>o</i> -Aminozotoluen	1,0	2,0
4-Chloro- <i>o</i> -toluidin	-	-	4,4'-Methylenedi- <i>o</i> -toluidin	1,0	2,0
4-methyl- <i>m</i> -phenylenediamin	1,0	2,0	3,3'-Dimethylbenzidin	1,0	2,0
4-methoxy- <i>m</i> -phenylenediamin	1,0	2,0	4,4'-Thiodianiline	1,0	2,0
2-Naphthylamin	-	-	3,3'-Dichlorobenzidin	1,0	2,0
5-Nitro- <i>o</i> -toluidin	1,0	2,0	2,2'-Dichloro-4,4'- methylenedianilin	1,0	2,0
4-Aminobiphenyl	-	-	3,3'-Dimethoxybenzidin	1,0	2,0

C.8.3 Độ lặp lại (r) và độ tái lập (R)

Từng amin thơm được xác định trong một lô riêng của sơn dùng bằng tay có chứa 22 amin thơm, mỗi amin được thêm chuẩn ở nồng độ 1 mg/kg sử dụng C.6.3 bởi hai phòng thử nghiệm độc lập trên sáu mẫu thử lặp, sử dụng GC-MS và được cho trong Bảng C.8.

Bảng C.8 – Dữ liệu độ lặp lại và độ tái lập đối với amin thơm hòa tan cho phương pháp GC-MS

Amin thơm bậc 1	Nồng độ mg/kg	Phòng thí nghiệm 1 mg/kg	Phòng thí nghiệm 2 mg/kg
<i>o</i> -toluidin	1,00	1,03 ± 0,17	0,81 ± 0,13
4-Methoxy anilin	1,00	1,28 ± 0,16	0,68 ± 0,10
4-Chloroanilin	1,00	1,04 ± 0,13	0,63 ± 0,09
6-Methoxy- <i>m</i> -toluidin	1,00	1,17 ± 0,09	0,35 ± 0,07
2,4,5-Trimethylanilin	1,00	0,89 ± 0,14	0,44 ± 0,05
4-Chloro- <i>o</i> -toluidin	1,00	1,11 ± 0,18	0,87 ± 0,04
<i>p</i> -Aminoazobenzen	1,00	0,82 ± 0,10	0,16 ± 0,01
4,4'-Oxydianilin	1,00	0,83 ± 0,10	0,95 ± 0,07
Benzidin	1,00	0,72 ± 0,09	0,74 ± 0,06
4,4'-Methylenedianilin	1,00	0,72 ± 0,09	0,60 ± 0,06
<i>o</i> -Aminozotoluen	1,00	0,99 ± 0,09	0,12 ± 0,01
4,4'-Methylenedi- <i>o</i> -toluidine	1,00	1,02 ± 0,09	0,16 ± 0,01
4-methyl- <i>m</i> -phenylenediamine	1,00	Không phát hiện	0,15 ± 0,05
4-methoxy- <i>m</i> -phenylenediamine	1,00	Không phát hiện	0,11 ± 0,03
2-Naphthylamine	1,00	0,69 ± 0,03	0,18 ± 0,01

Bảng C.8 (tiếp theo)

5-Nitro- <i>o</i> -toluidin	1,00	1,62 ± 0,03	0,69 ± 0,03
4-Aminobiphenyl	1,00	0,80 ± 0,14	0,47 ± 0,02
3,3-Dimethylbenzidin	1,00	0,91 ± 0,17	0,24 ± 0,01
4,4'-Thiodianilin	1,00	0,94 ± 0,07	0,22 ± 0,03
3,3-Dichlorobenzidin	1,00	1,28 ± 0,15	0,83 ± 0,06
2,2-Dichloro-4,4-methylenedianilin	1,00	1,33 ± 0,12	0,77 ± 0,06
3,3-Dimethoxybenzidin	1,00	1,36 ± 0,21	0,24 ± 0,01

C.8.4 Dữ liệu độ lặp lại và độ tái lập đối với amin thơm tách khứ

Từng amin thơm tách khứ được xác định trong một lô riêng của sơn dùng bằng tay có chứa 22 amin thơm, mỗi amin được thêm chuẩn ở nồng độ 0,5 mg/kg theo C.6.2, bởi hai phòng thử nghiệm độc lập trên sáu mẫu thử lặp, sử dụng GC-MS và được cho trong Bảng C.9.

Bảng C.9 – Độ lặp lại và độ tái lập đối với amin thơm tách khứ bằng phương pháp GC-MS

Amin thơm được tách khứ	Nồng độ mg/kg	Phòng thử nghiệm 1 mg/kg	Phòng thử nghiệm 2 mg/kg
<i>o</i> -toluidin	0,5	0,73 ± 0,09	0,33 ± 0,03
4-Methoxy anilin	0,5	0,48 ± 0,02	0,32 ± 0,03
4-Chloroanilin	0,5	0,42 ± 0,03	0,30 ± 0,05
6-Methoxy- <i>m</i> -toluidin	0,5	0,51 ± 0,02	0,19 ± 0,02
2,4,5-Trimethylanilin	0,5	0,32 ± 0,04	0,24 ± 0,02
4-Chloro- <i>o</i> -toluidin	0,5	0,40 ± 0,03	0,41 ± 0,04
4-methyl- <i>m</i> -phenylenediamin	0,5	Không phát hiện	0,15 ± 0,02
4-methoxy- <i>m</i> -phenylenediamin	0,5	Không phát hiện	0,19 ± 0,02
2-Naphthylamin	0,5	0,28 ± 0,03	0,17 ± 0,01
5-Nitro- <i>o</i> -toluidin	0,5	Không phát hiện	0,28 ± 0,02
4-Aminobiphenyl	0,5	0,36 ± 0,03	0,22 ± 0,01
<i>p</i> -Aminoazobenzen	0,5	Không phát hiện	0,17 ± 0,01
4,4-Oxydianilin	0,5	0,72 ± 0,05	0,78 ± 0,10
Benzidin	0,5	0,55 ± 0,03	0,53 ± 0,07
4,4-Methylenedianilin	0,5	Không phát hiện	0,34 ± 0,06
<i>o</i> -Aminozotoluen	0,5	Không phát hiện	0,14 ± 0,01
4,4-Methylenedi- <i>o</i> -toluidin	0,5	0,74 ± 0,04	0,20 ± 0,01
3,3-Dimethylbenzidin	0,5	0,55 ± 0,04	0,24 ± 0,02
4,4'-Thiodianilin	0,5	0,77 ± 0,05	0,23 ± 0,01
3,3-Dichlorobenzidin	0,5	0,71 ± 0,07	0,41 ± 0,04
2,2-Dichloro-4,4-methylenedianilin	0,5	0,78 ± 0,06	0,39 ± 0,04
3,3-Dimethoxybenzidin	0,5	0,83 ± 0,06	0,22 ± 0,02

C.8.5 Độ thu hồi

C.8.5.1 Độ thu hồi của 22 amin thơm hòa tan

Từng amin thơm được xác định trong một lô riêng của sơn dùng bằng tay có chứa 22 amin thơm, mỗi amin được thêm chuẩn ở nồng độ 1,0 mg/kg sử dụng C.6.2 bởi hai phòng thử nghiệm độc lập trên các mẫu lặp, sử dụng GC-MS và cho trong Bảng C.10.

Bảng C.10 – Độ thu hồi của 22 amin thơm bậc 1

Amin thơm bậc 1	% Độ thu hồi (Trung bình của Phòng thử nghiệm 1 và 2)	Amin thơm bậc 1	% Độ thu hồi (Trung bình của Phòng thử nghiệm 1 và 2)
<i>o</i> -toluidin	92	<i>p</i> -Aminoazobenzen	49
4-Methoxy aniline	98	4,4'-Oxydianilin	89
4-Chloroanilin	84	Benzidin	73
6-Methoxy- <i>m</i> -toluidin	76	4,4'-Methylenedianilin	66
2,4,5-Trimethylanilin	67	<i>o</i> -Aminozotoluen	56
4-Chloro- <i>o</i> -toluidin	99	4,4'-Methylenedi- <i>o</i> -toluidin	59
4-methyl- <i>m</i> -phenylenediamin	< 10	3,3'-Dimethylbenzidin	58
4-methoxy- <i>m</i> -phenylenediamin	< 10	4,4'-Thiodianilin	58
2-Naphthylamin	44	3,3'-Dichlorobenzidin	106
5-Nitro- <i>o</i> -toluidin	116	2,2'-Dichloro-4,4'- methylenedianilin	105
4-Aminobiphenyl	64	3,3'-Dimethoxybenzidine	80

C.8.5.2 Dữ liệu kiểm tra

Dữ liệu kiểm tra được xác định theo C.6.6 (Kiểm tra hệ thống phân tích) cho 22 amin thơm bậc 1 như được cho trong Bảng C.11.

Bảng C.11 – Dữ liệu kiểm tra

Amin thơm bậc 1	% Độ thu hồi	Amin thơm bậc 1	% Độ thu hồi
<i>o</i> -toluidin	125	<i>p</i> -Aminoazobenzen	24
4-Methoxy anilin	116	4,4'-Oxydianilin	112
4-Chloroanilin	112	Benzidin	97
6-Methoxy- <i>m</i> -toluidin	113	4,4'-Methylenedianilin	102
2,4,5-Trimethylanilin	102	<i>o</i> -Aminozotoluen	42
4-Chloro- <i>o</i> -toluidin	107	4,4'-Methylenedi- <i>o</i> -toluidin	109
4-methyl- <i>m</i> -phenylenediamin	58	3,3'-Dimethylbenzidin	96
4-methoxy- <i>m</i> -phenylenediamin	14	4,4'-Thiodianilin	109
2-Naphthylamin	68	3,3'-Dichlorobenzidin	104
5-Nitro- <i>o</i> -toluidin	117	2,2'-Dichloro-4,4'-methylenedianilin	100
4-Aminobiphenyl	86	3,3'-Dimethoxybenzidin	122
CHÚ THÍCH Dữ liệu được đưa ra dựa trên một phòng thử nghiệm			

C.9 Báo cáo thử nghiệm

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

- mô tả chính xác mẫu/nhận biết/số;
- kiểu loại và ngày lấy mẫu;
- ngày trình và ngày phân tích;
- dữ liệu về cách tiến hành (phân tách và phát hiện);
- dữ liệu về quy trình định lượng;
- các kết quả tính toán;
- báo cáo có hay không có chất màu azo quy định được phát hiện (xem 4.2.2);
- báo cáo có đáp ứng các yêu cầu cho amin thơm bậc 1 hay không (xem 4.5.1);
- độ không đảm bảo đo (nếu liên quan).

C.10 Thông tin bổ sung

Ảnh hưởng của sự bay hơi đến việc thu hồi amin đã được nghiên cứu bằng cách loại bỏ dung môi chiết, tert-butyl metyl ete (MTBE) cho đến khô ở 50 °C. Độ thu hồi thu được nhỏ hơn 40 % đối với amin đích, đưa ra chỉ dẫn về ảnh hưởng của sự bay hơi đến khô lên độ thu hồi amin. Phương pháp yêu cầu cho bay hơi dung môi đến xấp xỉ 5 ml bằng máy cô quay. Thể tích này được chuyển vào ống thử 10 ml và được giảm xuống thể tích chiết cuối bằng $(1 \pm 0,01)$ ml với nitơ tại nhiệt độ phòng.

Do bản chất phân cực của một vài amin, cần phải đảm bảo điều kiện sắc ký sạch khi tiến hành phân tích này.

Phụ lục D

(quy định)

**Danh mục chất bảo quản được sử dụng trong sơn dùng bằng tay
và nồng độ cho phép tối đa**

Bảng D.1 — Chất bảo quản

Số	Chất	Số EC	Số CAS	Nồng độ cho phép tối đa	Giới hạn và yêu cầu
1	Axit Benzoic Natri benzoate	200-618-2 208-534-8	65-85-0 532-32-1	0,5% (axit)	
2	Amoni benzoate Canxi benzoate Kali benzoate Magie benzoate MEA-benzoate metyl benzoate etyl benzoate propyl benzoate butyl benzoate isobutyl benzoate isopropyl benzoate phenyl benzoate	217-468-9218- 235-4209-481-3 209-045-2224- 387-2202-259-7 202-284-3219- 020-8205-252-7 204-401-3213- 361-6202-293-2	1863-63-42090- 05-3582-25-2 553-70-84337- 66-0 93-58-3 93-89-0 2315-68-6 136-60-7 120-50-3 939-48-0 93-99-2	0,5% (axit)	
3	Axit Propionic Amoni propionate Canxi propionate Magie propionate Kali propionate Natri propionate	201-176-3241- 503-7223-795-8 209-166-0206- 323-5205-290-4	79-09-417496- 08-14075-81-4 557-27-7 327-62-8 137-40-6	2% (axit)	
4	Axit Hexa-2,4-dienoic và muối Axit Sorbic Canxi sorbate Natri sorbate Kali sorbate	203-768-7231- 321-6231-819-3 246-376-1	110-44-17492- 55-97757-81-5 24634-61-5	0,6 % (axit)	
5	Para formaldehyt		30525-89-4	0,1 % ("tự do" đối với - maldehyde)	Giới hạn sản phẩm mỹ phẩm gần
6	Biphenyl-2-ol (o-Phenylphenol) Natri o-phenylphenate Kali o-phenylphenate MEAo-phenylphenate	201-993-5205- 055-6237-243-9 282-227-7	90-43-7 132-27-413707- 65-884145-04-0	0,2 % biểu thị là phenol	
7	Pyrithione zinc	236-671-3	13463-41-7	0,5 %	

* Xem GHS (Bảng 3.4.6).¹⁹ Đối với các yêu cầu ghi nhãn bổ sung cho hỗn hợp có chứa các chất có tính chất nhạy. Các hỗn hợp có chứa các chất có tính chất nhạy ở một số nồng độ phải được dán nhãn "Có chứa XXX. Có thể gây dị ứng"

Bảng D.1 (tiếp theo)

Số	Chất	Số EC	Số CAS	Nồng độ cho phép tối đa	Giới hạn và yêu cầu
8	Sulfite vô cơ và hydro-sulfite Natri sulfite Amoni bisulfite Amoni sulfite Kali sulfite Kali hydro sulfite Natri bisulfite Natri metabisulfite Kali metabisulfite	231-821-4233- 469-7233-484-9 233-321-1231- 870-1231-548-0 231-673-0 240-795-3	7757-83-710192- 30-010196-04-0 10117-38-1 7773-03-7 7631- 90-57681-57-4 16731-55-8	0,2 % (là SO ₂ "tự do")	
9	Chlorobutanol	200-317-6	57-15-8	0,5 %	
10	Axit 4-Hydroxybenzoic metylparaben Kali etylparaben Kali paraben Natri metylparaben Natri etylparaben etylparaben Natri paraben Kali metylparaben Canxi paraben phenylparaben	99-96-7 99-76-3 36457-19-9 16782-08-45026- 62-035285-68-8 120-47-8114- 63-62611-07-2 69959-44-0 17696-62-7	202-804-9202- 785-7253-048-1 240-830-2 225-714-1252- 487-6204-399-4 204-051-1247- 464-2274-235-4 241-698-9	0,4 % (là axit) cho este riêng lẻ 0,8 % (là axit)	
11	3-Acetyl-6-methylpyran-2,4 (3H)-dione và muối: Axit Dehydroacetic Natri dehydroacetate	208-293-9 224-580-1	520-45-64418- 26-216807-48-0	0,6 % (là axit)	
12	Axit Formic Natri formate	200-579-1 205-488-0	64-18-6 141-53-7	0,5 % (là axit)	
13	3,3'-Dibromo-4,4'-hexam- ethylenedioxydi-benzami- dine và muối (gồm isethionate)(Dibromohexa - midine isethionate)	299-116-4	93856-83-8	0,1 %	
14	Axit Undec-10-Enoic và muối: Axit Undecylenic Kali undecylenate Natri undecylenate Canxi undecylenate TEA-undecylenate MEA-undecylenate	203-965-8 222-264-8215- 331-8282-908-9 260-247-7	112-38-9 6159- 41-73398-33-2 1322-14-184471- 25-056532-40-2	0,2 % (là axit)	
15	5- Pyrimidinamine, 1,3- bis(2-ethylhexyl)-5- methyl- hexahydropyrimidin-5-amine (Hexetidine)	205-513-5	141-94-6	0,1 %	
16	2-Bromo-2-nitropro- pane-1,3- diol(Bronopol)	200-143-0	52-51-7	0,1 %	Không sử dụng trong công thức có chứa amin như diethanolamine để tránh tạo thành nitrosamine
17	2,4-Dichlorobenzyl alcohol	217-210-5	1777-82-8	0,15 %	

* Xem GHS (Bảng 3.4.6) ⁽¹⁾ đối với các yêu cầu ghi nhãn bổ sung cho hỗn hợp có chứa các chất có tính chất nhạy. Các hỗn hợp có chứa các chất có tính chất nhạy ở một số nồng độ phải được dán nhãn "Có chứa XXX. Có thể gây dị ứng"

Bảng D.1 (tiếp theo)

Số	Chất	Số EC	Số CAS	Nồng độ cho phép tối đa	Giới hạn và yêu cầu
18	1-(4-Chlorophenyl)-3-(3,4-dichlorophenyl) urea (Triclocarban)	202-924-1	101-20-2	0,2 %	Purity criteria: 3,3',4,4'-Tetrachloro-azobenzene <1ppm 3,3',4,4'-Tetrachloro-azoxybenzene <1ppm
19	5-Chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy) phenol (Tricosan)	222-182-2	3380-34-5	0,3 %	
20	Chloroxylenol	201-793-8	88-04-0	0,5 %	
21	N,N"-methylenebis[N'-(3-(hydroxymethyl)-2,5-dioximidazolidin-4-yl)urea] (Imidazolidinyl urea)	254-372-6	39236-46-9	0,6 %	
22	Poly(methylene),.alpha.,.ome-ga.-bis[[(aminoiminomethyl) amino]iminomethyl] amino}, dihydrochloride (Polyamino-		70170-61-5 28757-47-3 133029-32-0	0,3 %	
23	2-Phenoxyethanol	204-589-7	122-99-6	1,0 %	
24	Methenamine	100-97-0	202-905-8	0,15 %	
25	Methenamine-3-chloro-ally- lochloride (Quaternium-15)	223-805-0	4080-31-3	0,2 %	
26	1-(4-Chlorophenoxy)-1-(imidazol-1-yl)-3,3-dimethylbutan-2-one (Climbazole)	253-775-4	38083-17-9	0,5 %	
27	1,3-Bis(hydroxyme- thyl)-5,5-dimethylimida- zolidine-2,4-dione (DMDM Hydantoin)	229-222-8	6440-58-0	0,6 %	
28	1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimethylpentyl) 2-pyridon và muối monoethanolamine (PiroctoneOlamine)	272-574-2	50650-76-5 68890-66-4	0,5 %	
29	2,2'-methylenebis(6-bromo-4-chlorophenol)(Bromo-chlorophene)	239-446-8	15435-29-7	0,1 %	
30	4-Isopropyl-m-cresol (o-Cy- men-5-ol)	221-761-7	3228-02-2	0,1 %	
31	Hỗn hợp của 5-Chloro-2-methyl-isothiazol-3(2H)-one và 2-methylisothiazol-3(2H)-one với kali clorua và magie nitrate	247-500-7	26172-55-4 2682-20-4	0,0008 % (của hỗn hợp ở tỷ lệ 3:1 của 5-chloro-2-methylisothiazol 3(2H)-one và 2-methylisothiazol-3(2H)-one	Xem ^a .
32	2-methylisothiazol-3(2H)-one (MIT)	220-239-6	2682-20-4	0,01 %	Xem ^a .

^a Xem GHS (Bảng 3.4.6) ^H đối với các yêu cầu ghi nhãn bổ sung cho hỗn hợp có chứa các chất có tính chất nhạy. Các hỗn hợp có chứa các chất có tính chất nhạy ở một số nồng độ phải được dán nhãn "Có chứa XXX. Có thể gây dị ứng"

Bảng D.1 (tiếp theo)

Số	Chất	Số EC	Số CAS	Nồng độ cho phép tối đa	Giới hạn và yêu cầu
33	2-Benzyl-4-chlorophenol (Chlorophene)	204-385-8	120-32-1	0,2 %	
34	2-Chloroacetamide	201-174-2	79-07-2	0,3 %	
35	N,N'-bis(4-chlorophenyl)-3,12-dimino-2,4,11,13-tetraza-Tetradecanediamidine và Digluconate, diacetate và dihydrochlorua: Chlorhexidine Chlorhexidine Diacetate Chlorhexidine Digluconate Chlorhexidine Dihydrochlorua	200-238-7200-302-4242-354-0223-026-6	55-56-1 56-95-118472-51-03697-42-5	0,3 % (là chlorhexidine)	
36	Alkyl (C.12-22) trimetyl Amoni bromua và Amoni clorua Behentrimonium clorua Cetrimonium bromua Cetrimonium clorua Laurrimonium bromua Laurrimonium clorua Stearrimonium bromua Stearrimonium clorua	241-327-0200-311-3203-928-6214-290-3203-927-0214-294-5203-929-1	17301-53-0 57-09-0112-02-7 1119-94-4 112-00-51120-02-1 112-03-8	0,1 %	
37	4,4-Dimethyl-1,3-oxazolidin	257-048-2	51200-87-4	0,1 %	pH của sản phẩm cuối có thể nhỏ hơn 6
38	N-(Hydroxymethyl)-N-(dihydroxymethyl-1,3-dioxo-2,5-imidazolidinyl-4)-N'-(hydroxymethyl) urea (Diazolidinyl Urea)	278-928-2	78491-02-8	0,5 %	
39	Benzenecarboximidamide, 4,4'-(1,6-hexanediyl-bis(oxy))-bis-(3-nitrobenzamidine) và muối (gồm isethionate and phydroxybenzoate): hexamidin, Hexamidin diisethionate, Hexamidin paraben	211-533-5 299-055-3	3811-75-4659-40-593841-83-9	0,1 %	
40	Pentan-1,5-dial(Glutaraldehyde, Glutaral)	203-856-5	111-30-8	0,1 %	
41	3-(p-Chlorophenoxy)propane-1,2diol(Chlorphenesin)	203-192-6	104-29-0	0,3 %	
42	Natri N-hydroxymethyl-glycinate	274-357-8	70161-44-3	0,5 %	
43	Benzenemethanaminium,N,N-dimethyl-N-[2-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]ethoxy]ethyl]-, clorua (Benzethonium Clorua)	204-479-9	121-54-0	0,1 %	

* Xem GHS (Bảng 3.4.6). ⁽¹⁾ Đối với các yêu cầu ghi nhãn bổ sung cho hỗn hợp có chứa các chất có tính chất nhạy. Các hỗn hợp có chứa các chất có tính chất nhạy ở một số nồng độ phải được dán nhãn "Có chứa XXX. Có thể gây dị ứng"

Phụ lục E

(quy định)

Phương pháp xác định hexaclobenzen, biphenyl đa clo hóa và benzo[α]pyren**E.1 Nguyên tắc**

Dung môi benzo[α]pyren (B[α]P), hexaclobenzen (HCB) và biphenyl đa clo hóa (PCB) được xác định trong sơn dùng bằng tay bằng cách trộn với natri sunphat khan và chiết với hỗn hợp 1:1 cyclohexan và aceton đối với HCB và PCB hoặc hỗn hợp 2:1 của toluene và aceton đối với BP, sử dụng phương pháp chiết soxhlet. Chất chiết được làm sạch và cô đặc trước khi phân tích sử dụng sắc ký khí với bộ phát hiện phổ khối lượng (GC-MS) sử dụng chuẩn nội.

E.2 Chất chuẩn, thuốc thử và dung môi

Trừ khi có quy định khác, sử dụng thuốc thử cấp tinh khiết phân tích.

Độ ổn định của tất cả các thuốc thử phải được kiểm tra thường xuyên. Chúng phải ổn định trong thời gian đến 6 tháng khi được giữ trong chỗ tối ở $(5 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

E.2.1 Hexan, cấp tinh khiết phân tích.

E.2.2 Cyclohexan, cấp tinh khiết phân tích.

E.2.3 Aceton, cấp tinh khiết phân tích.

E.2.4 2,2,4-trimethylpentan, cấp tinh khiết phân tích.

E.2.5 Toluene, cấp tinh khiết phân tích.

E.2.6 Hỗn hợp Cyclohexan (E.2.2): aceton (E.2.3) 1:1 (v/v).

E.2.7 Hỗn hợp Toluene (E.2.5): aceton (E.2.3) 2:1 (v/v).

E.2.8 Natri sunphat khan.

E.2.9 Chất chuẩn

E.2.9.1 Hexaclorobenzen (HCB) CAS No 118-74-1, > 99 %.

E.2.9.2 Hỗn hợp chuẩn PCB thương mại hoặc các hợp chất PCB riêng lẻ:

- Chất PCB 11 (3,3'-Diclorobiphenyl), CAS No: 2050-67-1;
- Chất PCB 28 (2,4,4'-trichlorobiphenyl), CAS No: 7012-37-5;
- Chất PCB 52 (2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl), CAS No: 35693-99-3;

TCVN 6238-7:2017

- Chất PCB 101 (2,2',4,5,5'-pentaclorobiphenyl), CAS No: 37680-73-2;
- Chất PCB 118 (2,2',4,5,5'-pentaclorobiphenyl), CAS No: 31508-00-6;
- Chất PCB 138 (2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobiphenyl), CAS No:35065-28-2;
- Chất PCB 153 (2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobiphenyl), CAS No:35065-27-1;
- Chất PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobiphenyl), CAS No:35065-29-3;
- Chất PCB 209 (Decaclorobiphenyl), CAS No:2051-24-3.

E.2.9.3 Benzo[α]pyren (B[α]P), CAS No:50-32-8, > 99 %.

E.2.10 Các chuẩn nội.

E.2.10.1 HCB $^{13}\text{C}_6$, CAS No:118-74-1.

E.2.10.2 Chất PCB 101 $^{13}\text{C}_{12}$, CAS No: 37680-73-2.

E.2.10.3 Chất PCB 138 $^{13}\text{C}_{12}$, CAS No:35065-28-2.

E.2.10.4 B[α]P d12, CAS No:63466-71-7.

E.2.11 Dung dịch chuẩn đầu

E.2.11.1 Chuẩn bị 100 mg/l dung dịch chuẩn đầu HCB (E.2.9.1) trong 2,2,4-trimethylpentan (E.2.4).

E.2.11.2 Chuẩn bị dung dịch chuẩn đầu (E.2.9.2) có chứa chín chất PCB, mỗi chất có nồng độ 100 mg/l trong 2,2,4-trimethylpentan (E.2.4).

E.2.11.3 Chuẩn bị 200 mg/l dung dịch chuẩn đầu B[α]P (E.2.9.3) trong 2,2,4-trimethylpentan (E.2.4).

E.2.12 Các dung dịch chuẩn nội

E.2.12.1 HCB $^{13}\text{C}_6$

Chuẩn bị một dung dịch gốc của từng chuẩn nội (E.2.10.1) ở nồng độ 10 mg/l trong 2,2,4-trimethylpentan (E.2.4).

E.2.12.2 Đồng phân PCB 101 $^{13}\text{C}_{12}$ và đồng phân PCB 138 $^{13}\text{C}_{12}$

Chuẩn bị dung dịch gốc của từng chuẩn nội (E.2.10.2) ở nồng độ 10 mg/l trong 2,2,4-trimethylpentan (E.2.4).

E.2.12.3 Đồng phân PCB 138 $^{13}\text{C}_{12}$

Chuẩn bị dung dịch gốc của từng chuẩn nội (E.2.10.3) ở nồng độ 10 mg/l trong 2,2,4-trimethylpentan (E.2.4).

E.2.12.4 B[α]P d12

Chuẩn bị dung dịch gốc của chuẩn nội (E.2.10.4) nồng độ 1mg/l trong 2,2,4-trimethylpentan (E.2.4).

E.2.13 Chuẩn xây dựng đường chuẩn**E.2.13.1 Chuẩn xây dựng đường chuẩn của HCB và các chất PCB.**

Chuẩn bị sáu dung dịch xây dựng đường chuẩn trong khoảng nồng độ từ 0,02 mg/l đến 1 mg/l bằng cách pha loãng chuẩn đầu HCB (E.2.11.1) và dung dịch chuẩn của hỗn hợp các PCB (E.2.11.2) trong 2,2,4-trimetylpentan (E.2.4). Mỗi dung dịch xây dựng đường chuẩn phải có các dung dịch chuẩn nội 0,5 mg/l của HCB $^{13}\text{C}_6$ (E.2.12.1), 0,25 mg/l của chất PCB 101 $^{13}\text{C}_{12}$ (E.2.12.2) và chất PCB 138 $^{13}\text{C}_{12}$ (E.2.12.3).

E.2.13.2 Chuẩn xây dựng đường chuẩn của B[α]P.

Chuẩn bị sáu dung dịch hiệu chuẩn trong khoảng nồng độ 0,005 mg/l đến 0,02 mg/l bằng cách pha loãng dung dịch chuẩn sơ cấp B[α]P (E.2.11.3) trong 2,2,4-trimetylpentan. Mỗi dung dịch hiệu chuẩn phải chứa 0,02 mg/l chuẩn nội bộ B[α]Pd₁₂ (E.2.12.4).

E.2.14 Dung dịch thu hồi**E.2.14.1 Dung dịch thu hồi HCB**

Chuẩn bị dung dịch thu hồi chứa 10 mg/l HCB trong 2,2,4-trimetylpentan (E.2.4).

E.2.14.2 Dung dịch thu hồi PCB hỗn hợp

Chuẩn bị dung dịch thu hồi chứa 1 mg/l từng chất biphenyl đa clo hóa trong 2,2,4-trimetylpentan (E.2.4).

E.2.14.3 Dung dịch thu hồi B[α]P

Chuẩn bị dung dịch thu hồi chứa 0,1 mg/l B[α]P trong 2,2,4-trimetylpentan (E.2.4).

E.3 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng thiết bị và dụng cụ chuẩn trong phòng thử nghiệm và các thiết bị, dụng cụ sau. Thiết bị phải không được bị nhiễm bẩn trước khi sử dụng. Dụng cụ bằng thủy tinh phải được tráng bằng acetone và hexan trước khi sử dụng và để cho khô.

E.3.1 Chai thủy tinh màu hổ phách, dung tích 40 ml có nút đậy kín.

E.3.2 Cân phân tích, có khả năng cân chính xác đến 4 chữ số sau dấu phẩy.

E.3.3 Ống sọt thủy tinh, đường kính 33 mm x dài 100 mm.

E.3.4 Bộ chiết soxhlet có siphon để giữ ống đường kính 33 mm x dài 100 mm

E.3.5 Bộ ngưng tụ bằng nước

E.3.6 Bình đáy tròn dung tích 250 ml.

E.3.7 Ống gia nhiệt chống tóa lửa.

E.3.8 Hệ thống cô đặc mẫu với dòng khí nitơ.

E.3.9 Cột chiết pha rắn làm bằng thủy tinh hoặc polypropylene, đường kính trong từ 25 mm đến 30 mm, chiều dài từ 140 mm đến 150 mm, chứa đầy 20 g vật liệu SPE hạt "kieselguhr" khan (hoặc cột SPE bán sẵn).

E.4 Thiết bị đo

E.4.1 Hệ thống sắc ký khí khối phổ, có lắp cột mao quản và kim tiêm thủy tinh, có khả năng vận hành theo kiểu va đập điện tử có kiểm soát ion lựa chọn cho phép kiểm soát các nhóm ion khác nhau tại các khoảng thời gian lựa chọn trong quá trình phân tích.

E.4.2 Cột mao quản phân tích, ví dụ loại HT-8, dài 50 m x đường kính trong 0,22 mm x độ dày màng 0,25 mm 8 % phenyl polysiloxan-carbon hoặc tương đương.

E.5 Lấy mẫu

Sơn dùng bằng tay phải được trộn kỹ bằng đũa thủy tinh để đảm bảo lấy được mẫu đồng nhất.

Sơn dùng bằng tay chủ yếu là hệ nước và mẫu thử phải được lấy ngay khi mở nắp dụng cụ chứa.

Điều quan trọng cần lưu ý khi lấy nhiều lần từ một dụng cụ chứa là thành phần mẫu thử có thể thay đổi do mất mát các thành phần vào khí quyển.

E.6 Cách tiến hành

E.6.1 Quy định chung

Việc chuẩn bị mẫu là như nhau đối với tất cả các chất phân tích sử dụng dung môi và chiết pha rắn. Tuy nhiên, để đạt được giới hạn dưới quy định đối với B[α]P, giai đoạn cô đặc đã được mô tả riêng đối với HCB và các chất PCB.

E.6.2 Chuẩn bị mẫu

Đổ đầy vào chai màu hổ phách tối có nút đậy (E.3.1) với khoảng 6 g natri sunphat khan (E.2.8). Cân chính xác ($1,0 \pm 0,1$) g mẫu thử cho lên trên bề mặt của natri sunphat khan và ghi lại khối lượng (M). Thêm 6 g natri sunphat khan để phủ lên trên mẫu thử và đậy kín chai.

Lắc mạnh chai trong (60 ± 5) s để trộn đều mẫu thử và natri sunphat. Bỏ nút đậy ra và để yên hỗn hợp trong (24 ± 1) h trong điều kiện phòng thí nghiệm tiêu chuẩn để đảm bảo hỗn hợp không tiếp xúc với các chất gây ô nhiễm.

Sau 24 h, đậy lại nút chai và lắc mạnh thêm (60 ± 5) s.

Hỗn hợp này không được chứa các hạt lớn hơn từ 1 mm đến 5 mm, có thể dùng đũa thủy tinh để làm vỡ nhỏ các hạt lớn được tạo thành.

E.6.3 Chiết dung môi HCB, các chất PCB và BP có thể hòa tan

E.6.3.1 Chiết dung môi HCB và các chất PCB có thể hòa tan

Chuyển hỗn hợp trong E.6.2 vào trong ống thủy tinh (E.3.3) và cho thêm các đĩa giấy lọc lên trên miệng ống. Đặt ống vào trong bộ chiết soxhlet (E.3.4) và nối với bộ ngưng tụ bằng nước (E.3.5). Thêm khoảng 175 ml cyclohexan/acetone (E.2.6) vào bình đáy tròn dung tích 250 ml (E.3.6) và nối với bộ chiết soxhlet, đặt trên bếp gia nhiệt (E.3.7) và tiến hành hồi lưu nhẹ trong hơn 6h.

Để trong thời gian đủ để cyclohexan/acetone lạnh trước khi tách ra khỏi bộ chiết soxhlet và để bay hơi chất chiết cyclohexan/acetone đến khoảng 5-10 ml bằng thiết bị cô quay hoặc hệ thống cô đặc tương đương (E.3.8).

Chuyển phần chiết cyclohexan/acetone vào trong ống thủy tinh chia độ, tráng bằng hai phần x 3 ml cyclohexane và để bay hơi chất chiết đến khoảng 3 ml dưới dòng nitơ nhẹ (E.3.8).

E.6.3.2 Chiết dung môi B[α]P có thể hòa tan

Chuyển hỗn hợp trong E.6.2 vào trong ống thủy tinh (E.3.3) và cho thêm các đĩa giấy lọc lên trên miệng ống. Đặt ống vào trong bộ chiết soxhlet (E.3.4) và nối với bộ ngưng tụ bằng nước (E.3.5). Thêm khoảng 200 ml toluen/acetone (E.2.7) vào bình đáy tròn dung tích 250 ml (E.3.6) và nối với bộ chiết soxhlet, đặt trên bếp gia nhiệt (E.3.7) và tiến hành hồi lưu nhẹ trong hơn 6h.

Để trong thời gian đủ để toluen/acetone lạnh trước khi tách ra khỏi bộ chiết soxhlet và để bay hơi chất chiết toluen/acetone đến khoảng 3 ml bằng thiết bị cô quay hoặc hệ thống cô đặc tương đương (E.3.8).

Chuyển phần chiết toluen/acetone vào trong ống thủy tinh chia độ, tráng bằng 1 ml toluen và để bay hơi chất chiết đến khoảng 3 ml dưới dòng nitơ nhẹ (E.3.8).

E.6.4 Chiết pha rắn

E.6.4.1 Chiết pha rắn HCB và các PCB

Chuyển chất chiết thu được theo E.6.3 vào cột chứa kieselguhr (E.3.9) và để yên trong khoảng 1h. Sau đó rửa cột với ba phần 5 ml cyclohexan (E.2.2), thu chất chiết vào trong một bình thủy tinh phù hợp. Cho vào bình thủy tinh có chất chiết khoảng 6 ml 2,2,4-trimetylpentan (E.2.4).

E.6.4.2 Chiết pha rắn B[α]P

Chuyển chất chiết thu được theo E.6.3.2 vào cột chứa kieselguhr (E.3.9) và để yên trong khoảng 1 h. Sau đó rửa cột bằng ba phần 5 ml toluen (E.2.5), thu chất chiết vào trong bình thủy tinh phù hợp.

E.6.5 Cô đặc mẫu để xác định HCB và các PCB

Cho bay hơi chất chiết thu được theo E.6.4 đến khoảng 3 ml bằng thiết bị cô đặc mẫu (E.3.8) và chuyển vào ống thử chia độ và làm đầy đến 6 ml bằng 2,2,4-trimetylpentan. Chuyển 1 ml vào ống mẫu và thêm 0,025 ml dung dịch chuẩn nội HCB (E.2.12.1) và 0,05 ml mỗi dung dịch chuẩn nội PCB (E.2.12.2 và E.2.12.3) để định lượng bằng GC-MS.

E.6.6 Cô đặc mẫu để xác định B[α]P

Cho bay hơi chất chiết thu được theo E.6.4 đến khoảng 3 ml bằng thiết bị cô đặc mẫu (E.3.8) và chuyển vào ống thử chia độ và làm đầy đến 4 ml bằng 2,2,4-trimethylpentan. Chuyển 1 ml vào ống mẫu và thêm 0,05 ml dung dịch chuẩn nội B[α]P (E.2.12.4) để định lượng bằng GC-MS.

E.6.7 Điều kiện sắc ký khí

Thiết lập hệ thống phát hiện phổ sắc ký khí khối phổ theo hướng dẫn của nhà sản xuất, để kiểm soát phân mảnh khối lượng đã chọn đối với HCB, các PCB và B[α]P.

Các điều kiện sau được cho là phù hợp

Cột mao quản	HT-8 hoặc loại tương tự, dài:50 m, đường kính trong: 0,25 mm, độ dày màng: 0,22 μm
Bơm	chia dòng/không chia dòng
Nhiệt độ bơm	220 °C
Khí mang	Heli
Thể tích bơm	1,0 l, chia dòng 1:15
Phát hiện	phổ khối lượng
Chương trình nhiệt độ cho HCB và các PCB	60°C (giữ 2 min), 60 °C đến 170 °C (3,5 °C/min), 330 °C (12 min)
Chương trình nhiệt độ cho B[α]P	60°C (giữ 1 min), 60 °C đến 170 °C (3,5 °C/min), (giữ 1 min), 170 °C đến 300 °C (20°C-30°C/min), (giữ 25 min)

E.6.8 Phổ khối lượng

Một thiết bị phổ khối lượng riêng được khuyến nghị với quá trình ion hóa do va đập điện tử ở 70 eV.

E.6.9 Kiểu SIM**E.6.9.1 Quy định chung**

Thiết bị khối phổ tứ cực được khuyến dùng với quá trình ion hóa bởi va chạm điện tử ở 70 eV.

Trong kiểu SIM, các ion phân mảnh cho phép định lượng bằng cách sử dụng một trong ba ion là ion đích và hai ion còn lại để định tính được nhận dạng trong Bảng E.1 và E.2.

CHÚ THÍCH T1 được coi là ion đích để định lượng.

Thời gian cần cho mỗi ion (thời gian dừng) phải giống với tất cả các ion trong cửa sổ đã cho. Giá trị m/z được làm tròn. Giá trị chính xác phải được sử dụng là thông số SIM.

Bảng E.1 – Danh mục các ion định lượng

Thành phần	Ion đích (m/z)	Định tính 1 (m/z)	Định tính 2 (m/z)
HCB	284	249	286
PCB 11	222	224	152
PCB 28	256	258	186
PCB 52	292	290	294
PCB 101	326	328	324
PCB 118	326	328	324
PCB 153	360	362	290
PCB 138	360	362	290
PCB 180	396	394	324
PCB 209	498	500	496
HCB ¹³ C ₆	294		
PCB 101 ¹³ C ₁₂	338		
PCB 138 ¹³ C ₁₂	372		

Bảng E.2 – Danh mục ion định lượng

Thành phần	Ion đích (m/z)	Định tính 1 (m/z)	Định tính 2 (m/z)
B[α]P	255	250	253
B[α]d ₁₂	264		

E.6.9.2 Dung sai cho phép tối đa

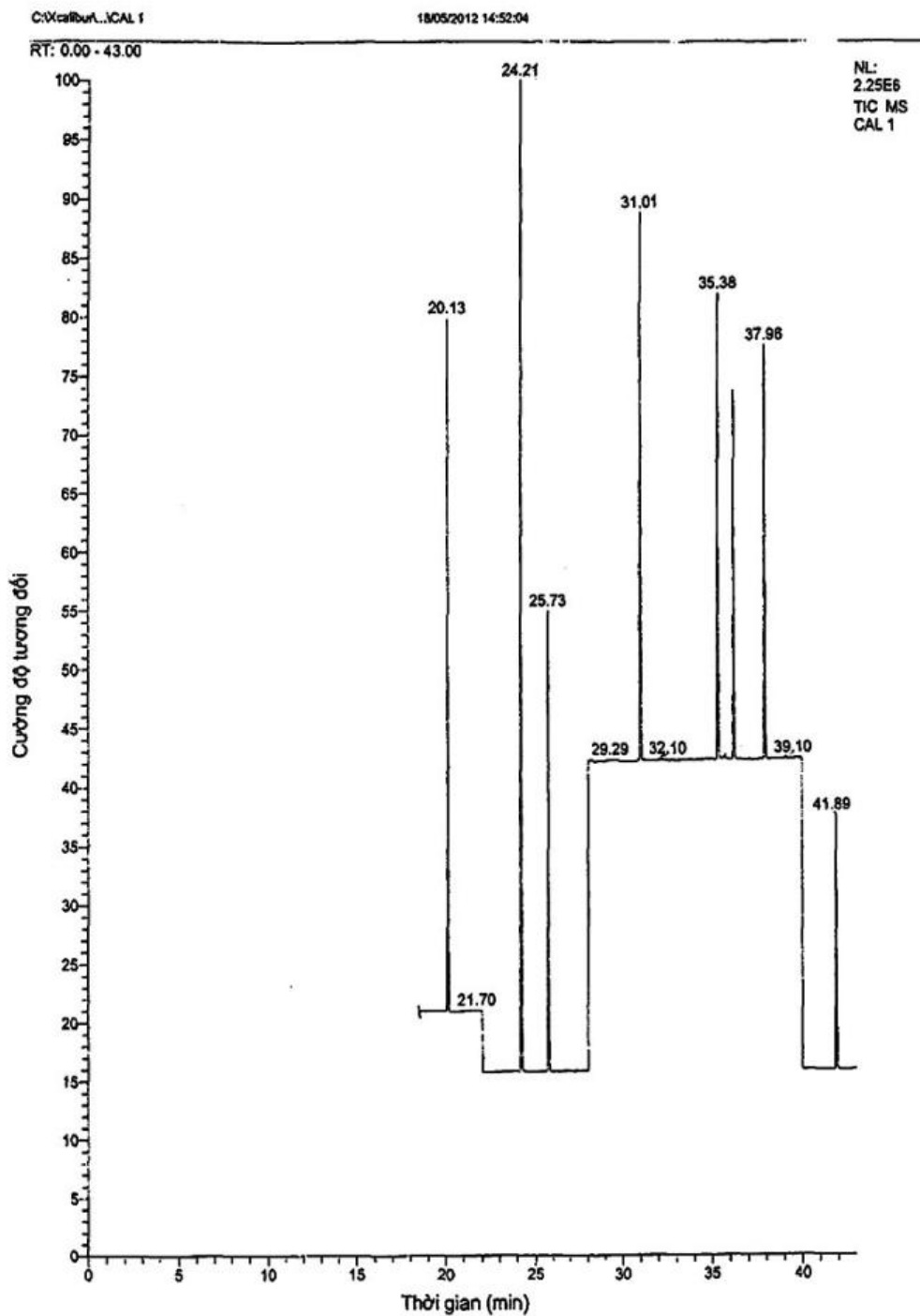
Cường độ tương đối của ion định lượng tương ứng với hai định tính, được biểu thị bằng phần trăm cường độ của ion có cường độ lớn nhất, phải tương đương với các ion của dung dịch xây dựng đường chuẩn ở nồng độ so sánh được, được xác định trong cùng điều kiện, trong khoảng dung sai cho trong Bảng E.3.

Chuẩn xây dựng đường chuẩn được sử dụng là chuẩn đối chứng phải nằm ở giữa đường chuẩn.

Bảng E.3 – Dung sai cho phép tối đa đối với cường độ ion tương đối

Cường độ tương đối % của độ nhạy ion	Khoảng đáp ứng tương đối
> 50 %	± 10 %
> 20 % - 50 %	± 15 %
> 10 % - 20 %	± 20 %
≤ 10 %	± 50 %

Hình E.1 chỉ ra ví dụ về phân tách phổ của HCB và 9 chất PCB.



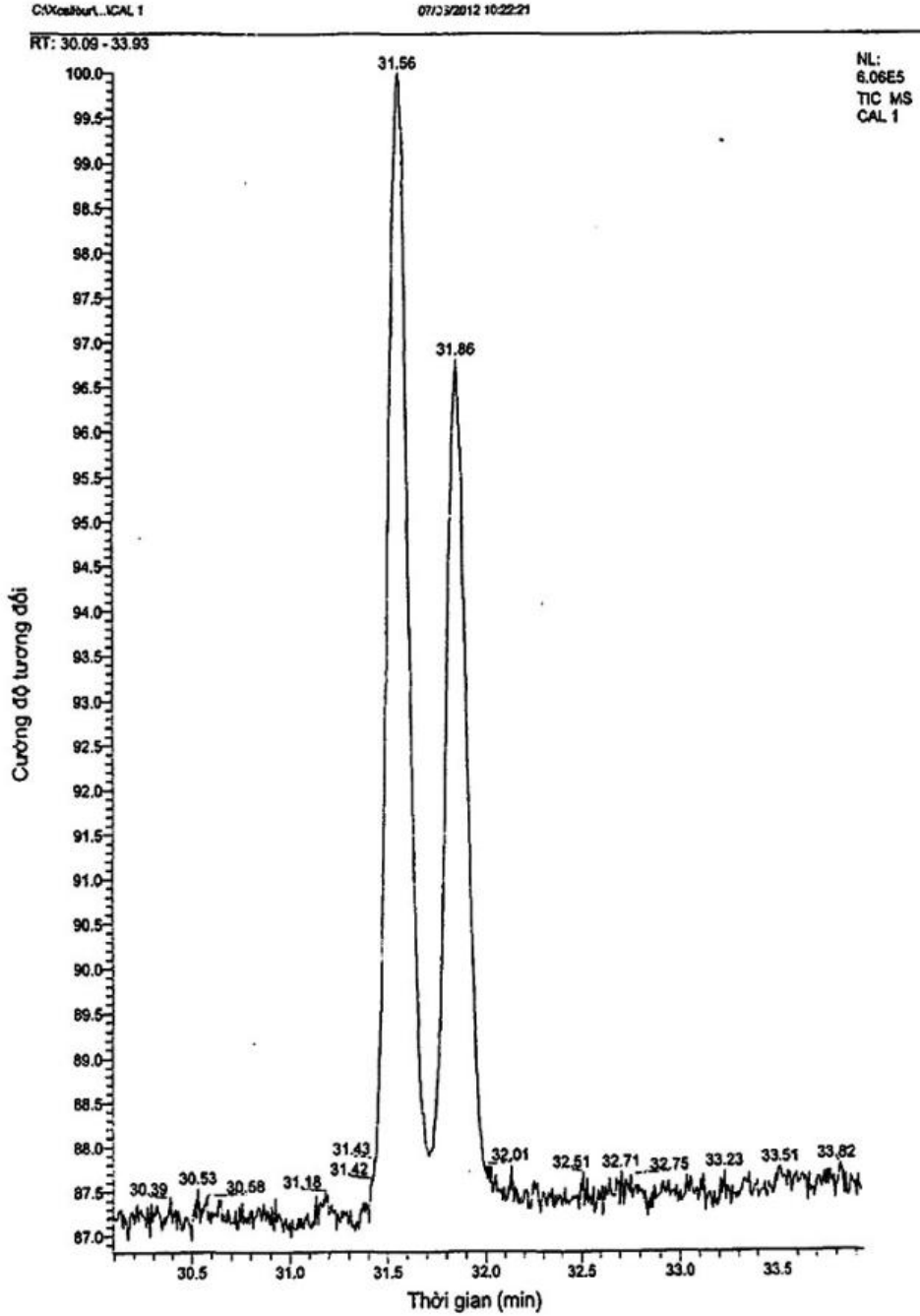
Hình E.1 – Ví dụ về sự phân tách phổ của HCB và 9 chất PCB

Bảng E.4 đưa ra chỉ dẫn về thời gian lưu cho HCB và 9 chất PCB.

Bảng E.4 – Chỉ dẫn về thời gian lưu cho HCB và 9 chất PCB

Thành phần	Thời gian lưu min
HCB	19,65
PCB 11	20,76
PCB 28	23,57
PCB 52	25,03
PCB 101	30,14
PCB 118	34,43
PCB 153	35,28
PCB 138	36,98
PCB 180	40,87
PCB 209	49,00

Hình E.2 đưa ra ví dụ về phân tách phổ của B[α]P và B[α]Pd₁₂



Hình E.2 – Ví dụ về phân tách phổ của BP và BP d₁₂

Bảng E.5 đưa ra chỉ dẫn về thời gian lưu cho benzo[α]pyren và benzo[α]pyren d₁₂

Bảng E.5 – Chỉ dẫn về thời gian lưu cho benzo[α]pyren và benzo[α]pyren d₁₂

Thành phần	Thời gian lưu min
B[α]P	31,86
B[α]P d ₁₂	31,56

E.6.9.3 Kiểm tra hệ thống phân tích

Để kiểm tra quy trình phân tích đối với HCB, cho thêm 0,5 ml dung dịch thu hồi (E.2.14.1) lên trên natri sunphat như mô tả trong E.2.8 và thực hiện theo quy trình từ E.6.2 đến E.6.4.

Để kiểm tra quy trình phân tích đối với các chất PCB, cho thêm 0,3 ml dung dịch thu hồi (E.2.14.2) lên trên natri sunphat như mô tả trong E.2.8 và thực hiện theo quy trình từ E.6.2 đến E.6.4.

Tỷ lệ thu hồi đối với hexaclobenzen và các chất PCB ít nhất phải bằng 70 %.

Để kiểm tra quy trình phân tích đối với B[α]P, cho thêm 0,2 ml dung dịch thu hồi (E.2.14.3) lên trên natri sunphat như mô tả trong E.2.8 và thực hiện theo quy trình từ E.6.2 đến E.6.4.

Tỷ lệ thu hồi đối với B[α]P phải ít nhất bằng 70 %.

E.7 Tính toán

E.7.1 Để xác định HCB, các chất PCB và B[α]P, sử dụng phương pháp hiệu chuẩn chuẩn nội. Giá trị R được xác định, là tỷ số giữa cường độ của các ion được sử dụng để định lượng và ion chuẩn nội. Xây dựng đường chuẩn bằng cách lập đồ thị nồng độ dung dịch hiệu chuẩn của HCB, PCB và B[α]P theo giá trị R tương ứng. Xác định nồng độ C của từng chất phân tích theo mg/l trong dung dịch mẫu từ đường chuẩn.

E.7.2 Nồng độ của các PCB trong mẫu ban đầu ở mỗi mức độ clo hóa được xác định bởi công thức:

$$C_{LC} = \frac{C}{M} \cdot V \quad (\text{mg/kg}) \quad (\text{E.1})$$

Trong đó

C_{LC} là nồng độ của các PCB tại từng mức clo hóa trong mẫu (trong đó n bằng từ 1 đến 7), tính bằng mg/kg

M là khối lượng mẫu chiết, tính bằng g;

V là thể tích của dung dịch mẫu, tính bằng ml;

C là nồng độ các chất PCB trong dung dịch mẫu, tính bằng mg/l.

$$C_{\text{tổng}} = \sum_1^7 C_{LC} \quad (\text{E.2})$$

Trong đó

$C_{\text{tổng}}$ là nồng độ của tất cả các đồng phân PCB xác định được trong mẫu ban đầu, tính bằng mg/kg;

C_{LC} là nồng độ của các chất PCB tại từng mức clo hóa (trong đó n từ 1 đến 7), tính bằng mg/kg.

E.7.3 Nồng độ của HCB trong mẫu ban đầu được xác định theo công thức

$$C_{HCB} = \frac{C}{M} \cdot V \quad (\text{mg/kg}) \quad (\text{E.3})$$

Trong đó

C_{HCB} là nồng độ của HCB trong mẫu ban đầu, tính bằng mg/kg;

M là khối lượng mẫu chiết, tính bằng g;

V là thể tích của dung dịch mẫu, tính bằng ml;

C là nồng độ HCB trong dung dịch mẫu, tính bằng mg/l;

E.7.4 Nồng độ của B[α]P trong mẫu ban đầu được tính theo công thức:

$$C_{B[\alpha]P} = \frac{C}{M} \cdot V \quad (\text{mg/kg}) \quad (\text{E.4})$$

Trong đó

$C_{B[\alpha]P}$ là nồng độ của B[α]P trong mẫu ban đầu, tính bằng mg/kg;

M là khối lượng mẫu chiết, tính bằng g;

V là thể tích của dung dịch mẫu, tính bằng ml;

C là nồng độ B[α]P trong dung dịch mẫu, tính bằng μg/ml.

Nồng độ B[α]P được tính toán từ diện tích của pic B[α]P và được tính theo phần khối lượng w , tính bằng mg/kg, của B[α]P trong vật liệu thử theo công thức (E.5):

$$w = \frac{A_S \cdot C_C \cdot V_S}{A_C \cdot E_S} \quad (\text{E.5})$$

Trong đó

w là phần khối lượng của mẫu amin trong mẫu thử, tính bằng mg/kg;

A_S là diện tích đỉnh của amin trong dung dịch mẫu, tính bằng đơn vị diện tích;

A_C là diện tích đỉnh của amin trong dung dịch hiệu chuẩn, tính bằng đơn vị diện tích;

C_C là nồng độ của amin trong dung dịch xây dựng đường chuẩn (μg/ml);

V_C là thể tích của phần thử thu được trong C.6.4 sử dụng phân tích quang phổ, tính bằng ml;

E_s là khối lượng ban đầu của mẫu trong thể tích cuối, tính bằng g.

Nếu sử dụng một chuẩn nội, phần khối lượng của thành phần amin (w) được xác định theo công thức sau:

$$w = \frac{A_{IS(S)}}{A_{IS(C)}} \quad (E.6)$$

Trong đó

w là phần khối lượng của B[α]P;

$A_{IS(S)}$ là diện tích pic của chuẩn nội trong dung dịch mẫu, tính bằng đơn vị diện tích;

$A_{IS(C)}$ là diện tích pic của chuẩn trong dung dịch xây dựng đường chuẩn, tính bằng đơn vị diện tích.

E.8 Độ chụm

E.8.1 Độ tuyến tính

Hệ số tương quan phải lớn hơn 0,990.

E.8.2 Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

LOD và LOQ đối với phương pháp sử dụng GC-MS được nêu trong Bảng E.6

Bảng E.6 – Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) sử dụng GC-MS

Thành phần	LOD mg/l	LOQ mg/kg
HCB	0,003	0,04
PCB 28	0,005	0,07
PCB 52	0,005	0,07
PCB 101	0,005	0,07
PCB 118	0,005	0,07
PCB 138	0,005	0,07
PCB 153	0,005	0,07
PCB 180	0,005	0,07
B[α]P	0,002	0,05

E.8.3 Độ lặp lại và độ tái lập đối với HCB, các PCB và B[α]P

HCB, các PCB và B[α]P được xác định trong một lô riêng sơn dùng bằng tay được thêm chuẩn ở giới hạn nồng độ 5 mg/kg đối với HCB, 2 mg/kg đối với tổng bảy chất PCB (0,29 mg/kg của từng PCB) và 0,05 mg/kg đối với B[α]P sử dụng 6 mẫu lặp thực hiện bởi hai phòng thử nghiệm độc lập theo phương pháp GC-MS và được nêu trong Bảng E.7.

Bảng E.7 – Độ lặp lại và độ tái lập đối với HCB, PCB và B[α]P

Thành phần	Nồng độ mg/kg	PTN 1 mg/kg	PTN 2 mg/kg
HCB	5,00	3,40 ± 0,25	4,09 ± 0,13
(1) PCB 28	0,29	0,27 ± 0,01	0,22 ± 0,01
(2) PCB 52	0,29	0,25 ± 0,01	0,24 ± 0,01
(3) PCB 101	0,29	0,26 ± 0,01	0,26 ± 0,01
(4) PCB 118	0,29	0,28 ± 0,01	0,29 ± 0,01
(5) PCB 138	0,29	0,27 ± 0,01	0,26 ± 0,01
(6) PCB 153	0,29	0,26 ± 0,01	0,28 ± 0,01
(7) PCB 180	0,29	0,27 ± 0,01	0,36 ± 0,01
Tổng của bảy PCB	2,00	1,85 ± 0,07	1,91 ± 0,07
B[α]P	0,050	0,037 ± 0,002	0,039 ± 0,001

CHÚ THÍCH Dữ liệu độ lặp lại là một chỉ dẫn tốt về tính năng của phương pháp trong một phòng thí nghiệm. Mặc dù các giá trị so sánh được từ hai phòng thử nghiệm đối với độ tái lập sẽ cần phải chứng minh thêm.

E.8.4 Độ thu hồi

Độ thu hồi được xác định trong một lô sơn dùng bằng tay được thêm chuẩn ở giới hạn nồng độ bằng 5 mg/kg đối với HCB, 2 mg/kg đối với tổng của 7 PCB (0,28 mg/kg của từng PCB) và 0,05 mg/kg đối với B[α]P sử dụng sáu mẫu lặp bởi hai phòng thử nghiệm độc lập theo phương pháp GC-MS và được nêu trong Bảng E.8.

Bảng E.8 – Độ thu hồi HCB, PCB và B[α]P

Thành phần	% Độ thu hồi (Trung bình của phòng thử nghiệm 1 và 2)
HCB	75
(1) PCB 28	86
(2) PCB 52	84
(3) PCB 101	89
(4) PCB 118	97
(5) PCB 138	91
(6) PCB 153	94
(7) PCB 180	108
Tổng của bảy PCB	94
B[α]P	77

E.9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải viện dẫn đến phương pháp này và bao gồm các thông tin sau.

- mô tả chính xác mẫu/nhận biết/số;
- kiểu loại và ngày lấy mẫu;
- ngày trình và ngày phân tích;
- dữ liệu về cách tiến hành (phân tách và phát hiện);
- dữ liệu về quy trình định lượng;
- các kết quả tính toán;
- độ không đảm bảo đo (nếu liên quan).

E.10 Thông tin bổ sung

Có 209 chất biphenyl đa clo hóa (PCB) nhưng không có thông tin về mức độ và chất được dùng trong sơn dùng bằng tay. Có rất ít tài liệu đề cập đến vật liệu sử dụng trong công thức của sơn dùng bằng tay; đối với chất màu hữu cơ lưu ý rằng điều kiện sản xuất có thể ảnh hưởng mạnh đến các PCB mà vô tình có thể có mặt. Phương pháp này cho phép định lượng bất kỳ chất nào, trong đó một loại của mỗi nhóm chất là các chuẩn hiệu chuẩn (xem E.2.9.2). Bảng E.9 chỉ ra tất cả các PCB đồng nhất khác.

Bảng E.9 – Ký hiệu của PCB đồng nhất theo IUPAC

Số PCB	Cấu trúc	Số PCB	Cấu trúc
Monochlorobiphenyls		47	2,2',4,4'
1	2	48	2,2',4,5
2	3	49	2,2',4,5'
3	4	50	2,2',4,6
Dichlorobiphenyls		51	2,2',4,6'
4	2,2'	52	2,2',5,5'
5	2,3	53	2,2',5,6'
6	2,3'	54	2,2',6,6'
7	2,4	55	2,3,3',4
8	2,4'	56	2,3,3',4'
9	2,5	57	2,3,3',5
10	2,6	58	2,3,3',5'
11	3,3'	59	2,3,3',6
12	3,4	60	2,3,4,4'
13	3,4'	61	2,3,4,5
14	3,5	62	2,3,4,6
15	4,4'	63	2,3,4',5

Bảng E.9 (tiếp theo)

Số PCB	Cấu trúc	Số PCB	Cấu trúc
Trichlorobiphenyls		64	2,3,4,6
16	2,2',3	65	2,3,5,6
17	2,2',4	66	2,3',4,4'
18	2,2',5	67	2,3',4,5
19	2,2',6	68	2,3',4,5'
20	2,3,3'	69	2,3',4,6
21	2,3,4	70	2,3',4,5
22	2,3,4'	71	2,3,4,6
23	2,3,5	72	2,3',5,5'
24	2,3,6	73	2,3',5,6
25	2,3',4	74	2,4,4',5
26	2,3',5	75	2,4,4',6
27	2,3',6	76	2',3,4,5
28	2,4,4'	77	3,3',4,4'
29	2,4,5	78	3,3',4,5
30	2,4,6	79	3,3',4,5'
31	2,4',5	80	3,3',5,5'
32	2,4',6	81	3,4,4',5
33	2',3,4	Pentachlorobiphenyls	
34	2',3,5	82	2,2',3,3',4
35	3,3',4	83	2,2',3,3',5
36	3,3',5	84	2,2',3,3',6
37	3,4,4'	85	2,2',3,4,4'
38	3,4,5	86	2,2',3,4,5
39	3,4',5	87	2,2',3,4,5'
Tetrachlorobiphenyls		88	2,2',3,4,6
40	2,2',3,3'	89	2,2',3,4,6'
41	2,2',3,4	90	2,2',3,4',5
42	2,2',3,4'	91	2,2',3,4',6
43	2,2',3,5	92	2,2',3,5,5'
44	2,2,3,5'	93	2,2',3,5,6
45	2,2',3,6	94	2,2',3,5,6'
46	2,2',3,6'	95	2,2',3,5',6
		154	2,2',4,4,5,6'
96	2,2',3,6,6'	155	2,2',4,4',6,6'
97	2,2',3',4,5	156	2,3,3',4,4',5
98	2,2',3,4,6	157	2,3,3',4,4',5'
99	2,2',4,4',5	158	2,3,3',4,4',6
100	2,2',4,4',6	159	2,3,3',4,5,5'
101	2,2',4,5,5'	160	2,3,4',4,5,6
102	2,2',4,5,6'	161	2,3,3',4,5',6

Bảng E.9 (tiếp theo)

Số	Cấu trúc	Số PCB	Cấu trúc
103	2,2',4,5',6	162	2,3,3',4',5,5'
104	2,2',4,6,6'	163	2,3,3',4',5,6
105	2,3,3',4,4'	164	2,3,3',4',5',6
106	2,3,3',4,5	165	2,3,3',5,5',6
107	2,3,3',4',5	166	2,3,4,4',5,6
108	2,3,3',4,5'	167	2,3',4,4',5,5'
109	2,3,3',4,6	168	2,3',4,4',5',6
110	2,3,3',4',6	169	3,3',4,4',5,5'
111	2,3,3',5,5'	Heptachlorobiphenyl	
112	2,3,3',5,6	170	2,2',3,3',4,4',5
113	2,3,3',5',6	171	2,2',3,3',4,4',6
114	2,3,4,4',5	172	2,2',3,3',4,5,5'
115	2,3,4,4',6	173	2,2',3,3',4,5,6
116	2,3,4,5,6	174	2,2',3,3',4,5,6'
117	2,3,4',5,6	175	2,2',3,3',4,5',6
118	2,3',4,4',5	176	2,2',3,3',4,6,6'
119	2,3,4,4',6	177	2,2',3,3',4',5,6
120	2,3',4,5,5'	178	2,2',3,3',5,5',6
121	2,3',4,5',6	179	2,2',3,3',5,6,6'
122	2',3,3',4,5	180	2,2',3,4,4',5,5'
123	2',3,4,4',5	181	2,2',3,4,4',5,6
124	2',3,4,5,5'	182	2,2',3,4,4',5,6'
125	2',3,4,5,6'	183	2,2',3,4,4',5',6
126	3,3',4,4',5	184	2,2',3,4,4',6,6'
127	3,3',4,5,5'	185	2,2',3,4,5,5',6
Hexachlorobiphenyls		186	2,2',3,4,5,6,6'
128	2,2',3,3',4,4'	187	2,2',3,4',5,5',6
129	2,2',3,3',4,5	188	2,2',3,4',5,6,6'
130	2,2',3,3',4,5'	189	2,3,3',4,4',5,5'
131	2,2',3,3',4,6	190	2,3,3',4,4',5,6
132	2,2',3,3',4,6'	191	2,3,3',4,4',5',6
133	2,2',3,3',5,5'	192	2,3,3',4,5,5',6
134	2,2',3,3',5,6	193	2,3,3',4',5,5',6
135	2,2',3,3',5,6'	Octachlorobiphenyls	
136	2,2',3,3',6,6'	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
137	2,2',3,4,4',5	195	2,2',3,3',4,4',5,6
138	2,2,3,4,4',5'	196	2,2',3,3',4,4',5',6
139	2,2',3,4,4',6	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
140	2,2',3,4,4',6'	198	2,2',3,3',4,5,5',6
141	2,2',3,4,5,5'	199	2,2,3,3',4',5,5',6

Bảng E.9 (tiếp theo)

Số	Cấu trúc	Số PCB	Cấu trúc
142	2,2',3,4,5,6	200	2,2',3,3',4,5,6,6'
143	2,2',3,4,5,6'	201	2,2',3,3',4,5',6,6'
144	2,2',3,4,5',6	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
145	2,2',3,4,6,6'	203	2,2',3,4,4',5,5',6
146	2,2',3,4',5,5'	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
147	2,2',3,4',5,6	205	2,3,3',4,4',5,5',6'
148	2,2',3,4,5,6'	Nonachlorobiphenyls	
149	2,2',3,4',5,6	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
150	2,2',3,4',6,6'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
151	2,2',3,5,5',6	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
152	2,2',3,5,6,6	Decachlorobiphenyl	
153	2,2',4,4',5,5'	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'

Phụ lục F
(tham khảo)

Các thành phần sử dụng trong sản xuất sơn dùng bằng tay

Với hiểu biết ngày nay, các thành phần sau đây được sử dụng trong sơn dùng bằng tay

a) Chất kết dính

- cacboxymethylcellulo và muối của chúng;
- dextrin
- polyvinyl alcohol
- ete cellulo
- tinh bột
- xantan
- polyvinylpyrolidon
- casein
- alginat
- polyacrylat

b) Chất độn

- canxi cacbonat
- canxi suphat
- silicon đioxit
- magie oxit
- aluminum oxit
- magie silicat
- khoáng china
- bentonit
- bari sunphat, magie cabonat, aluminum trihydrat (chất lượng theo đồ chơi)

c) Chất làm ẩm

- natri polyphotphat

TCVN 6238-7:2017

- rượu béo ethoxylate
- ete polyalkylen glycol
- muối natri taurid của axit béo
- glycerol
- Polyglycol
- propylene glycol
- capillaire syrup (hỗn hợp trộn sẵn của sacarit hòa tan), nếu chúng không tạo độ ngọt

d) Chất hoạt động bề mặt

- muối natri của axit béo thực phẩm
- ete polyalkylen glycol
- polywaxe

Phụ lục G

(tham khảo)

Hướng dẫn về nhãn và ghi nhãn của nhà sản xuất

G.1 Quy định chung

Phụ lục này đưa ra hướng dẫn về nhãn cho sơn dùng bằng tay. Tất cả các nhãn phải nhìn được và dễ dàng nhận bởi người tiêu dùng và gồm các điều kiện thông thường.

G.2 Bao gói thứ nhất

G.2.1 Quy định chung

Bao gói thứ nhất phải mang các thông tin sau

G.2.2 Nhận diện nhà sản xuất

Bao gói thứ nhất phải mang tên và địa chỉ của nhà sản xuất hoặc nhà nhập khẩu hoặc người phân bố hoặc với dấu và/hoặc dấu nhận biết rõ ràng nhà sản xuất, nhập khẩu và phân bố.

G.2.3 Thông tin trên nhãn

G.2.3.1 Cảnh báo

Bao gói thứ nhất phải có cảnh báo sau:

"Cảnh báo! Trẻ em dưới 3 tuổi phải được quản lý bởi người lớn"

Sơn dùng bằng tay cung cấp cùng bột phải mang thông tin

"Cảnh báo! Trộn với nước theo hướng dẫn của nhà sản xuất trước khi đưa cho trẻ. Tránh hít phải bột"

G.2.3.2 Ghi nhãn chất bảo quản và chất làm đặc

Bao gói thứ nhất phải được làm nhãn chỉ ra chất bảo quản và chất làm đặc được sử dụng

Chất bảo quản phải được nhận biết bằng tên hóa chất, INCI hoặc số E.

G.3 Dụng cụ chứa

Dụng cụ chứa sơn dùng bằng tay phải lặp lại dấu hiệu nhận biết nhà sản xuất như nêu trong G.2.2.

Dụng cụ chứa phải có thông tin loại, lô, seri hoặc model hoặc thông tin khác hoặc do kích cỡ hoặc bản chất của dụng cụ chứa không làm được thì thông tin yêu cầu phải được ghi trên bao gói thứ nhất hoặc trong tài liệu kèm theo đồ chơi.

Nếu dụng cụ chứa chính là bao gói thứ nhất, tất cả thông tin trong G.2 phải có trên dụng cụ chứa.

G.4 Hướng dẫn

Sơn dùng bằng tay được cung cấp ở dạng bột phải có hướng dẫn chỉ ra cách trộn với nước và tỷ lệ chính xác giữa nước và bột. Phải có thêm thông tin để tránh hít phải bột. Hướng dẫn này có thể cung cấp thông tin về việc sử dụng đúng sơn dùng bằng tay và cảnh báo để giảm thiểu việc dây màu.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] EN 71-1 :2014, *Safety of toys – Part 7 : Finger paints – Requirements and test methods*.
- [2] EN 71-12 :2013, *Safety of toys – Part 12 : N-Nitrosamines and N-nitrosatable substances*.
- [3] ISO 4618 :2014, *Paints and varnishes – Terms and definitions*.
- [4] United nations Globally Harmonised system of classification and labelling of chemicals (GHS).
 Document ST/SG/AC.10/30/Rev.5 ISBN No. 978-92-1-117067-2
http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev05/05files.c.html.
- [5] European Parliament and council Directive 94/34/EC of 30 June 1994 amending Directive 89/107/EEC on the approximation of the laws of member states concerning food additives authorised for use in foodstuffs intended for human consumption.
- [6] European Parliament and Council Directive 95/2/EC of 20 February 1995 concerning food additives other than colouring matters and sweeteners.
- [7] Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and the Council of 30 November 2009 on cosmetic products.
- [8] Second Commission Directive 82/434/EC of 14 May 1982 on the approximation of the laws of the member states relating to methods of analysis necessary for checking the composition of cosmetic products.
- [9] Third Commission Directive 83/514/EC of 27 September 1983 on the approximation of the laws of the member states relating to methods of analysis necessary for checking the composition of cosmetic products.
- [10] Fourth Commission Directive 85/490/EC of 11 October 1985 on the approximation of the laws of the member states relating to methods of analysis necessary for checking the composition of cosmetic products.
- [11] Commission Directive 90/207/EC of 4 April 1990 amending on the second Directive 82/434/EEC on the approximation of the laws of the member states relating to methods of analysis necessary for checking the composition of cosmetic products.
- [12] Fifth Commission Directive 93/73/EC of 9 September 1993 on the methods of analysis necessary for checking the composition of cosmetic products.
- [13] Sixth Commission Directive 95/32/EC of 7 July 1995 on the methods of analysis necessary for checking the composition of cosmetic products.
- [14] Seventh Commission Directive 96/45/EC of 2 July 1996 on the methods of analysis necessary for checking the composition of cosmetic products.

- [15] BALLSCHMITER K., & ZELL M. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1980, 302 pp. 20-31.
- [16] Analytical method No.212 : Determination of unsulphonated primary aromatic amines in pigments and in solvent soluble dyestuffs intended for use in food packaging ; Ecological and Toxicological Association of the dyestuffs manufacturing industry (ETAD).
- [17] HPLC Method for the determination of aromatic amines released from water-colours under physiological conditions. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* 1997, 88 pp. 305-320.
- [18] SCHNEIDER G. *D.tsch. Lebensmitt. Rundsch.* 1997, 93 pp. 69-74.
- [19] Deutsche Forschungsgemeinschaft. MAK- und BAT-Werte-Liste 1995 ; Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 31, Abschnitt IIIA, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [20] Official collection of analytical procedure acc. §64 LFGB (Human and Animal food consolidated legislation, Germany), No.B82.02-4, January 1998; Detection of the application of certain azo dyes from polyester fibres.
- [21] Official collection of analytical procedure acc. §64 LFGB (Human and Animal food consolidated legislation, Germany), No.B82.02-4, Proof of application of certain azo dyes in consumer goods.
-