ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 8124-5— 2017

БЕЗОПАСНОСТЬ ИГРУШЕК

Часть 5

Определение общей концентрации некоторых элементов в игрушках

(ISO 8124-5:2015, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт сертификации» (АО «ВНИИС») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 181 «Безопасность игрушек»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 8 августа 2017 г. № 831-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 8124-5:2015 «Безопасность игрушек. Часть 5. Определение общей концентрации некоторых элементов в игрушках» (ISO 8124-5:2015 «Safety of toys — Part 5: Determination of total concentration of certain elements in toys», IDT).

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2017

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

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 2
3 Термины и определения . . . 2
4 Сущность метода . . . 2
5 Реактивы и аппаратура . . . 3
6 Выбор и состав образцов для испытаний . . . 4
7 Подготовка образцов для испытаний . . . 4
8 Разложение образцов для испытаний и инструментальный анализ . . . 6
9 Пределы обнаружения инструментального метода . . . 8
10 Представление результатов . . . 9
11 Протокол испытаний . . . 9
Приложение А (справочное) История вопроса и обоснование . . . 10
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным и межгосударственным стандартам . . . 13
Библиография . . . 14

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

БЕЗОПАСНОСТЬ ИГРУШЕК

Часть 5

Определение общей концентрации некоторых элементов в игрушках

Safety of toys. Part 5. Determination of total concentration of certain elements in toys

Дата введения — 2018—06—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает способы отбора и методы разложения проб материалов игрушек и их фрагментов перед определением общей концентрации содержащихся в них элементов: сурьмы, мышьяка, бария, кадмия, хрома, свинца, ртути и селена.

Примечание — Рассматриваемые в настоящем стандарте методы разложения проб могут быть применимы для определения других элементов, если будет показана адекватная аналитическая эффективность. Для обеспечения большего соответствия требованиям ИСО 8124-3 производителям рекомендуется использовать данные методы с ограничениями по ИСО 8124-3, которые относятся к сырьевым материалам, используемым при производстве игрушек.

1.2 Методы разложения проб для определения содержания в них элементов, указанных в 1.1, установлены для следующих типов материалов игрушек:

- покрытия красками, лаками, глазурью, типографскими красками, полимерами и другими подобными материалами;
- полимерные и подобные им материалы, включая ламинаты, армированные или не армированные тканью, за исключением других текстильных материалов;
- бумага и разные виды картона;
- натуральные или синтетические текстильные материалы;
- металлические материалы с покрытием или без покрытия;
- другие материалы, окрашенные или не окрашенные в массе (например, дерево, фибровый картон, оргалит, кость и кожа);
- материалы, предназначенные для оставления следа (например, графитные материалы в карандашах и жидкие чернила в ручках);
- пластичные материалы для лепки, включая глины и гели для лепки;
- краски, предназначенные для игры сами по себе, включая пальчиковые краски, лаки и подобные материалы в твердом или жидком виде;
- упаковочные материалы, составляющие часть игрушки или предназначенные для игры (см. А.2.1 приложения А).

Примечание — Методы разложения для стекла, керамики и других кремнийсодержащих материалов или фторированных полимеров, или фторированных полимерных оболочек в настоящем стандарте не изложены, т. к. материалы данных типов не входят в область его применения (см. А.1 приложения А).

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание. Для недатированных ссылок применяют самые последние издания, включая любые изменения и поправки.

ISO 8124-1, Safety of toys — Part 1: Safety aspects related to mechanical and physical properties (Безопасность игрушек. Часть 1. Аспекты безопасности, связанные с механическими и физическими свойствами)

ISO 8124-3, Safety of toys — Part 3: Migration of certain elements (Безопасность игрушек. Часть 3. Миграция некоторых элементов)

ISO 3696, Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (Вода для аналитического лабораторного использования. Технические требования и методы испытаний)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **основной материал** (base material): Материал, на котором формируют или осаждают покрытие (3.2).

3.2 **покрытие** (coating): Все слои материала, сформированного или осажденного на основном материале (3.1) игрушки, включая краски, лаки, чернила, полимеры или другие подобные вещества, вне зависимости от содержания в них металлических частиц и способа нанесения на игрушку.

Примечание — Данное определение включает металлические покрытия, осажденные на металлическую поверхность, такие как электролитические покрытия. Однако электролитическое покрытие исследуют только в том случае, если его можно будет удалить путем соскабливания (3.8). В противном случае, оно должно быть испытано с основным материалом.

3.3 **полное разложение** (complete digestion): Полное разрушение исходного материала с наличием только нерастворимого остатка.

3.4 **составной образец для испытания** (composite test portion): Образец для испытания (3.9), состоящий из более чем одного типа однородного или окрашенного материала.

3.5 **предел обнаружения инструмента** (detection limit of instrument): Умноженное на три стандартное отклонение результата, полученного в контрольном испытании с использованием конкретного инструмента.

3.6 **лабораторная проба** (laboratory sample): Игрушка, выставленная на продажу или подготовленная для продажи.

3.7 **контрольная проба** (sample blank): Раствор, подвергнутый таким же методам разложения, которые были использованы для разложения образцов для испытания (3.9), и включающий все реактивы, за исключением реактивов, не входящих в состав испытуемого образца.

3.8 **соскабливание** (scrapping): Механический процесс удаления покрытия (3.2) вплоть до основного материала (3.1) с использованием острого лезвия типа скальпеля.

3.9 **образец для испытания** (test portion): Однородный материал, взятый из доступной части лабораторной пробы (3.6).

Примечание — Данное определение исключает объединение образцов из разнородных материалов, поэтому, например, объединение текстильных материалов и покрытий, нанесенных красками, не допускается.

4 Сущность метода

Подготовленный образец для испытания подвергают разложению в сильно кислой среде при высокой температуре на электроплитке, в горячем блоке автоклава или с использованием системы микроволнового разложения.

Разложение горячей кислотой разрушает матрицу материала, способствуя растворению представляющих интерес элементов и возможности их количественного определения с использованием подходящего аналитического инструмента (см. раздел 9).

5 Реактивы и аппаратура

5.1 Реактивы

Следует использовать только реактивы признанного аналитического класса или эквивалентные им. Концентрация анализируемого вещества или мешающих определению веществ в реактивах и воде должна быть незначительной по сравнению с минимальной определяемой концентрацией.

В качестве калибровочных эталонов, используемых на завершающей стадии инструментального количественного определения, надо применять реактивы со следовыми количествами металла или эквивалентные реактивы.

5.1.1 Азотная кислота концентрированная, 1,40 г/мл, 65 %-ная (объемное содержание), ч. д. а.

5.1.2 Азотная кислота 10 %-ная (объемное содержание): добавляют 100 мл концентрированной азотной кислоты (5.1.1) к 500 мл воды (5.1.4). Разбавляют до 1000 мл водой (5.1.4).

5.1.3 Соляная кислота концентрированная, 1,19 г/мл, 37 %-ная (объемное содержание), ч. д. а.

5.1.4 Вода не менее 3-го класса чистоты по ИСО 3696.

5.1.5 Перекись водорода 30 %-ная (объемное содержание).

Примечание — Перекись водорода неустойчива, поэтому должна храниться при низких температурах (не выше 4 °С).

5.1.6 Метиленхлорид, ч. д. а.

5.1.7 Раствор ацетон/этанол, смесь 1:1 абсолютного этанола и ацетона (ч. д. а.).

5.2 Аппаратура

Вся стеклянная посуда должна быть выдержана в 10 %-ной (объемное содержание) азотной кислоте (5.1.2) не менее 2 ч, а затем перед использованием промыта деионизованной водой.

5.2.1 Система микроволнового разложения

Система микроволнового разложения оборудована держателем пробы и сосудом высокого давления для микроволнового разложения (5.2.2).

Примечание 1 — Некоторые наиболее новые системы микроволнового разложения не используют сосуды высокого давления для разложения, и такие системы рассматривают в качестве подходящей альтернативы при условии, если они обеспечивают эквивалентную эффективность.

Примечание 2 — Существует множество рекомендаций по безопасности и работе с указанными приборами, специфичными для модели и производителя микроволнового оборудования, используемого в отдельных лабораториях. Аналитику следует изучить руководство для конкретного вида оборудования и литературу для правильного проведения работ и соблюдения безопасности с микроволновым оборудованием и сосудами (см. А.3 приложения А).

5.2.2 Сосуд высокого давления для микроволнового разложения

Закрывающийся сверху сосуд подходящей емкости, специально сконструированный для микроволнового разложения. Рекомендуется использовать сосуд, способный выдерживать температуру не менее 225 °С и внутреннее давление не менее 3000 кПа. Вставка сосуда должна быть изготовлена из политетрафторэтилена (ПТФЭ)/модифицированного ПТФЭ (PTFE/TFM) или ПТФЭ/фторопласта-50 (PTFE/PFA), или другого химически инертного материала. Сосуды должны быть оборудованы клапаном безопасности для сброса давления или диском, который будет предотвращать разрушение сосуда или срыв его крышки.

Примечание 1 — Внутренние вставки необходимо регулярно проверять, чтобы контролировать возникновение какого-либо химического или физического разрушения.

Примечание 2 — При исследовании некоторых проб внутреннее давление может превышать 3000 кПа, например в случае цветных мелков, в этом случае следует использовать сосуды для повышенного давления, например 5000 кПа.

5.2.3 Скальпель или другие подходящие для соскабливания или срезания инструменты.

5.2.4 Лабораторная мельница.

5.2.5 Ротационный измельчитель, предпочтительно с карбидными гратоснимателями.

5.2.6 Центрифуга, позволяющая центрифугировать при скорости (5000 ± 500) g* с совместимыми трубами.

---

* g = 9,806 65 м/с.

5.2.7 Аналитические весы, позволяющие проводить взвешивание с точностью до 0,0001 г.

5.2.8 Микрофильтры из полипропилена или политетрафторэтилена, с размером пор 0,45 мкм.

5.2.9 Мерные колбы вместимостью 25 или 100 мл, с пробкой.

5.2.10 Пипетки вместимостью 1, 5, 10, 20 мл и т. п.

5.2.11 Лабораторные стаканы разной вместимости, включая 25, 50, 100 мл и т. п.

5.2.12 Электроплитка, обеспечивающая нагревание поверхности до температуры не менее 140 °С.

Примечание — При условии способности плитки обеспечить требуемый нагрев, используют помещенную на нее термоустойчивую стеклянную пластину толщиной от 12 до 25 мм, которая позволяет снизить наличие горячих участков, характерных для электроплиток.

5.2.13 Фильтровальная бумага и воронка.

5.2.14 Горячий блок автоклава — нагреваемый металлический блок с изменяемыми температурными режимами, имеющий минимальную рабочую температуру 140 °С (в качестве варианта может иметь программируемые установки и температурные перепады), и с подходящими сосудами для разложения соответствующего объема.

6 Выбор и состав образцов для испытаний

См. А.1.2, приложение А.

6.1 Отбор образцов для испытаний

Образцы для испытаний должны быть взяты из доступных частей (см. ИСО 8124-1) лабораторной пробы в соответствии с разделом 7. При необходимости лабораторная проба должна быть подвергнута испытаниям по ИСО 8124-1 до момента рассмотрения доступности. Идентичные материалы в лабораторной пробе могут быть объединены и обработаны как единый образец для испытаний, но использование дополнительных лабораторных проб не разрешается. Если невозможно получить более 10 мг образца материала, дальнейшее исследование не проводят, и этот факт фиксируют в протоколе испытаний.

При наличии достаточного количества материала рекомендуемая масса испытуемого образца должна составлять примерно 100 мг.

6.2 Объединение образцов для испытаний

В составной образец может быть объединено до трех испытуемых образцов, если в этом случае будет достигнут требуемый предел обнаружения (см. А.1.2 приложения А), а объединяемые материалы являются однородными.

Объединение разнородных материалов не разрешается, например объединение текстильных материалов и покрытий, нанесенных краской. При подсчете концентрации определяемого элемента в материале предполагается, что все количество данного элемента, найденного в разложенной пробе, содержалось в каком-либо одном из объединенных материалов. При использовании этого предположения и значений масс отдельных материалов рассчитывают общую концентрацию для каждого отдельного материала в составном образце.

7 Подготовка образцов для испытаний

Материалы из лабораторной пробы отбирают в соответствии с разделом 6 и отделяют с использованием режущих инструментов, таких как скальпели, лезвия безопасной бритвы, а затем измельчают с использованием различных измельчителей. Если используют измельчающую аппаратуру [такую как лабораторная мельница (5.2.4) или ротационный измельчитель (5.2.5) с одноразовыми ножами], то любые ее загрязненные части должны быть тщательно очищены перед следующим использованием для предотвращения перекрестного загрязнения. Добиваются того, чтобы прибор не загрязнял образец в процессе подготовки.

В соответствии с 7.1—7.9 собирают достаточное количество материала, чтобы получить образец для испытания массой от 10 до 100 мг. При наличии менее 10 мг материала (см. 6.1) его не испытывают и этот факт фиксируют в протоколе испытаний.

Разлагают подготовленный образец для испытаний по 8.1 (микроволновое разложение) или 8.2 (разложение образца для испытаний на электроплитке или горячем блоке).

7.1 Покрытия красками, лаками, глазурью, типографскими красками, полимерами и другими подобными материалами

Удаляют каждое из различных покрытий с лабораторной пробы путем соскабливания до основного материала, избегая попадания частиц основного материала. При наличии литографического (не печатного) покрытия практически невозможно выделить отдельные цвета и удалить это покрытие таким образом, чтобы получить представительный образец для испытаний.

Для некоторых покрытий, нанесенных на неполимерный основной материал, допускается добавление нескольких капель растворителя, такого как смесь ацетон/этанол (5.1.7) или метиленхлорид (5.1.6), чтобы размягчить краску и содействовать ее отслоению от основного материала.

Сначала необходимо использовать ацетон/этанол (5.1.7). Если такая обработка неэффективна для удаления покрытия, используют метиленхлорид под вытяжкой.

Если используют обработку растворителем, необходимо обеспечить удаление всех следов растворителя путем выпаривания перед микроволновым разложением (см. 8.1). Разделяют удаленные покрытия на мелкие части с максимальной длиной в любом направлении 2 мм, чтобы содействовать эффективному разложению.

7.2 Полимерные и подобные им материалы, включая ламинаты, армированные или не армированные тканью, за исключением других текстильных материалов

Соскабливают, отрезают и размалывают чистый, сухой материал на части, имеющие максимальный размер в любом направлении 2 мм, используя скальпель или другой подходящий соскабливающий или режущий инструмент.

7.3 Бумага и разные виды картона

См. А.2.2, приложение А.

Разрезают материал на части максимальной длиной 2 мм в любом направлении, используя подходящее режущее средство.

Если предназначенные для испытаний бумага и картон покрыты краской, лаком, глазурью, печатной краской, клеем или подобным материалом, образцы для испытаний таких покрытий не должны отбираться отдельно. В таких случаях отбирают образцы для испытаний материала таким образом, чтобы они включали представительные части разных покрытых областей.

Основной материал, на котором напечатано таким образом, что чернила стали его частью, образец подготавливают так, как если бы на нем не было ничего напечатано.

7.4 Натуральные и синтетические текстильные материалы

Разрезают материал на части максимальной длиной 2 мм в любом направлении, используя подходящее режущее средство.

Если проба представляет собой неоднородный материал или имеет различную окраску, то по возможности берут образец для испытаний от каждого отдельного участка, отличающегося по материалу и цвету, массой более 100 мг. Материалы или цветные участки, присутствующие в общей массе от 10 до 100 мг, составляют часть образца для испытаний, взятого от основного материала.

Образцы для испытаний, отобранные от текстильных материалов с рисунком, должны быть представительными для всего материала.

7.5 Другие материалы, окрашенные или не окрашенные в массе

Отрезают, соскабливают или измельчают материал на части максимальной длиной 2 мм в любом направлении, используя подходящее режущее средство.

7.6 Материалы, предназначенные для оставления следа

Подготавливают образцы для испытаний из каждого разнородного материала лабораторной пробы в том виде, в каком он представлен в лабораторной пробе, добиваясь того, чтобы материал был нарезан на части максимальной длиной 2 мм в любом направлении.

7.7 Пластичные материалы для лепки, включая глины и гели

Отбирают образцы для испытаний от каждого разнородного материала и разного цвета в том виде, в каком они представлены в лабораторной пробе, например, не допуская того, чтобы материал был высохшим. Разрезают материал на части, имеющие максимальную длину 2 мм в любом направлении.

7.8 Краски, включая пальчиковые, лаки, глазури и подобные материалы в твердом или жидком виде

7.8.1 Материалы в твердом виде

Используя подходящий инструмент, измельчают, разбивают или режут пробу на части, имеющие максимальную длину 2 мм в любом направлении.

Пальчиковые краски, поставляемые в виде порошка, разводят водой (5.1.4) в соответствии с инструкциями производителя и затем подготавливают по 7.8.2.

7.8.2 Материалы в жидком виде

Добиваются того, чтобы весь осевший материал был включен в пробу путем соскабливания и долговременного механического встряхивания.

Непосредственно перед отбором добиваются того, чтобы жидкость была гомогенизирована путем взбалтывания или встряхивания в течение 5 мин. Подготавливают образец для испытаний массой от 10 до 100 мг. При наличии менее 10 мг материала (см. 6.1) дальнейшее испытание не требуется, и этот факт фиксируют в протоколе испытаний. Разлагают подготовленный образец для испытаний по 8.1 или 8.2.

Если жидкость предназначена для отвердевания или высушивания в процессе предполагаемого использования, она должна быть нанесена на чистую стеклянную пластинку и высушена до постоянной массы перед подготовкой образца для испытания согласно 7.1.

В протоколе испытаний указывают в высушенном или жидком виде материал подвергали испытанию.

7.9 Металлические материалы, в том числе частично покрытые

Когда это практически осуществимо, образец для испытаний получают из непокрытой части металлического материала. Если металлическая часть покрыта частично, удаляют покрытия (включая электролитические), которые можно соскоблить. Электролитические покрытия, которые невозможно удалить соскабливанием, испытывают вместе с металлическим основным материалом.

Примечание — Металлические материалы, покрытые полностью таким образом, что отсутствует доступ к металлу, в соответствии с ИСО 8124-1 не испытывают. Однако такой подход отличается от правовых документов в некоторых регионах мира. Например, Закон США 2008 г. по повышению безопасности потребительских продуктов (United States Consumer Product Safety Improvement Act) устанавливает, что поверхностные покрытия не обеспечивают недоступности к основному материалу. Кроме того, по ИСО 8124-3 требуется испытывать только те металлические компоненты, которые представляют собой мелкие части, т.е. помещаются полностью в испытательный цилиндр, приведенный в ИСО 8124-1, рисунок 17.

Используя подходящие режущие и измельчающие инструменты, получают образец для испытаний массой от 10 до 100 мг. При наличии менее 10 мг материала (6.1) дальнейшее испытание не требуется, и этот факт фиксируют в протоколе испытаний.

8 Разложение образцов для испытаний и инструментальный анализ

Предупреждение — При разложении с использованием электроплитки и горячего блока может быть использована перекись водорода. Если перекись водорода используют при микроволновом разложении, необходимо соблюдать предосторожность во избежание возможного повышения давления в процессе цикла нагревания, которое может стать причиной аварии и последующей потери пробы.

Процедуры по 8.1 или 8.2 проводят в вытяжном шкафу или с использованием системы микроволнового разложения (см. 5.2.1).

В 8.1 или 8.2 представлен метод разложения образца для испытания путем гидролитического разложения в царской водке [3 части соляной кислоты (5.1.3) на 1 часть азотной кислоты (5.1.1)] или реверсивной царской водке [1 часть соляной кислоты (5.1.3) на 3 части азотной кислоты (5.1.1)] с последующим разведением и количественным определением с использованием инструментального метода индуктивно связанной плазмы — масс-спектрометрии (ICP-MS) или индуктивно связанной плазмы — атомно-эмиссионной спектрометрии (ICP-AES). Могут быть использованы другие инструментальные методы при условии, что они соответствуют критериям, относящимся к пределам обнаружения, установленным в таблице 1.

Царскую водку и реверсивную царскую водку лучше всего приготавливать непосредственно в присутствии образца для испытаний. Порядок смешивания соляной и азотной кислот не критичен, но должно быть соблюдено соотношение кислот.

Необходимо провести испытания контрольных проб совместно с каждой партией образцов для испытаний, разлагаемых по 8.1 или 8.2.

8.1 Микроволновое разложение

Настоящий стандарт не устанавливает ни систему микроволнового разложения (5.2.1), ни используемые условия. Это дает возможность испытательной лаборатории самостоятельно выбирать используемые условия и подходящую систему микроволнового разложения. Однако испытательная лаборатория должна определить оптимальные используемые условия для разложения, основанные на рекомендациях изготовителя оборудования и собственном опыте по проведению разложения материалов различных типов. Необходимо, чтобы было достигнуто полное разложение. В случае срабатывания в процессе проведения разложения предохранительного клапана или системы анализ следует повторить с использованием нового образца для испытаний и подходящего сосуда, выдерживающего нужное давление.

8.1.1 Инструментальный метод анализа ICP-MS

Аккуратно взвешивают (с точностью до 0,1 мг) образец для испытаний массой от 10 до 100 мг, подготовленный согласно разделу 7, и помещают в сосуд для микроволнового разложения (5.2.2), куда затем аккуратно добавляют 1,5 мл концентрированной соляной кислоты (5.1.3), а после этого 4,5 мл концентрированной азотной кислоты (5.1.1).

Чтобы снизить возможность влияния матрицы, рекомендуется использовать реактивы того же класса, что и калибровочные эталоны.

Следует подождать прекращения первоначальной реакции, после чего герметизировать сосуд в соответствии с инструкциями изготовителя.

8.1.2 Инструментальный метод анализа ICP-AES

Заменяют кислоты, используемые в 8.1.1 (в методе инструментального анализа ICP-MS), следующей смесью: 4,5 мл концентрированной соляной кислоты (5.1.3) и 1,5 мл концентрированной азотной кислоты (5.1.1) и продолжают процедуру по 8.1.1.

8.1.3 Условия микроволнового разложения

В систему микроволнового разложения (5.2.1) помещают герметизированный сосуд для микроволнового разложения (5.2.2) и проводят процесс в соответствии с условиями и температурами, рекомендованными изготовителями оборудования, оптимизированными испытательной лабораторией.

8.1.4 Охлаждение и разведение

По завершении программы разложения сосудам дают возможность охладиться не менее 5 мин до помещения их в вытяжной шкаф для дальнейшего охлаждения до температуры пробы менее 40 °С (обычно в течение не менее 1 ч). Аккуратно открывают сосуд и проверяют, что образец для испытаний полностью разложился.

Примечание — Если разложение неполное (например, проявляются признаки исходной пробы, видны твердые куски обугленного образца для испытаний), испытание повторяют, используя новый образец для испытаний и альтернативные условия разложения до того момента, пока не будет достигнуто полное разложение. В случае, когда полное разложение не может быть достигнуто, следует использовать альтернативный метод (см. А.4.1 приложения А). Настоящий стандарт не рассматривает такие методы, и их использование должно быть отражено в протоколе испытаний (см. раздел 11).

Если разложение полное, количественно переносят продукт разложения вместе с промывочной жидкостью в лабораторный стакан и выпаривают до 1 мл на электроплитке. Дают остыть и затем добавляют от 4 до 5 мл воды, а затем от 3 до 4 капель концентрированной соляной кислоты (5.1.3). Фильтруют (используя 5.2.8 или 5.2.13) раствор разложившегося образца в мерную колбу (5.2.9) вместимостью 25 мл или, при наличии ограниченной по массе пробы — в мерную колбу вместимостью 10 мл. Разводят водой (5.1.4) до метки, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают. Этот разведенный продукт разложения нужно как можно быстрее исследовать инструментальным методом с целью количественного определения элементов.

8.2 Разложение образца для испытаний на электроплитке и горячем блоке

Предупреждение — Газы, выделяемые азотной и соляной кислотой, являются токсичными и нижеследующие операции проводят в вытяжном шкафу.

Если проводят количественное определение мышьяка или ртути, применяют метод разложения на горячем блоке (см. 5.2.14) или в микроволновой системе с использованием закрытого сосуда при разложении (см. 5.2.1).

Примечание 1 — Для некоторых летучих элементов, таких как мышьяк или ртуть, характерны потери в процессе разложения на электроплитке и горячем блоке, но лабораторное испытание показало, что мышьяк не теряется при использовании царской водки.

Примечание 2 — Царскую водку [3 части соляной кислоты (5.1.3) на 1 часть азотной кислоты (5.1.1)] или реверсивную царскую водку [1 часть соляной кислоты (5.1.3) на 3 части азотной (5.1.1)] лучше всего готовить непосредственно в присутствии подготовленного образца для испытаний. Порядок смешивания соляной и азотной кислот не критичен, но должно быть соблюдено их соотношение.

8.2.1 Инструментальный метод анализа ICP-AES

8.2.1.1 Аккуратно взвешивают (с точностью до 0,1 мг) образец для испытаний массой от 10 до 100 мг, подготовленный по разделу 7, и помещают в чистый стакан вместимостью 25 мл (5.2.11) или сосуд для горячего блока разложения. Аккуратно добавляют 4,5 мл концентрированной соляной кислоты (5.1.3), а затем 1,5 мл концентрированной азотной кислоты (5.1.1). После завершения реакции в некоторых случаях добавляют по каплям 1 мл перекиси водорода (5.1.5) и накрывают предметным стеклом, если реакционным сосудом является стакан. Нагревают в горячем блоке (5.2.14) или на электроплитке (5.2.12) (температура поверхности — приблизительно 140 °С) до тех пор, пока бóльшая часть кислоты не испарится.

Примечание — В случае разложения на плитке испаряют до окончательного объема приблизительно 1 мл. Состав 1 мл этого продукта разложения в основном — концентрированная азотная кислота с продуктами реакции из пробы. Чтобы исключить возможность перекрестного загрязнения или потерь вещества из пробы, избегают кипячения или выпаривания досуха.

Если после 1 ч все еще выделяется коричневый (бурый) дым или в растворе наблюдаются частицы, нагревание продолжают. Добавляют несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты (5.1.3) и концентрированной азотной кислоты (5.1.1) в том же соотношении (3:1) по 8.2.1, поскольку необходимо предотвратить высыхание пробы. Когда проба прекратит выделять бурый дым, разложение закончится. Убирают реакционный сосуд с электроплитки или горячего блока и дают ему возможность остыть до комнатной температуры.

Примечание — В случае, если не удается достичь полного разложения, необходимо использовать альтернативный метод (см. А.4.1 приложения А).

Промывают стакан и нижнюю часть предметного стекла 4—5 мл воды (5.1.4) и затем добавляют 3—4 капли концентрированной соляной кислоты. Если необходимо, фильтруют (используя 5.2.8 или 5.2.13) и затем переносят реакционную смесь с промывочной водой в мерную колбу вместимостью 25 мл или, при наличии ограниченного количества пробы — в мерную колбу вместимостью 10 мл, доводят до нужного объема, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают. Этот разведенный продукт разложения нужно как можно быстрее исследовать инструментальным методом с целью количественного определения элементов.

Когда продукт разложения разведен до объема 25 мл, он содержит приблизительно 4 % (*v*/*v*) азотной кислоты (1 мл) и небольшое количество (< 0,5 %) соляной кислоты. Калибровочные эталоны, используемые для инструментального анализа, должны быть приготовлены с этими же уровнями кислот. Аналогичные сопоставления кислотности должны быть проведены, когда продукт разложения разведен до 10 мл.

Перед экспериментальным количественным определением из раствора удаляют любые частицы путем фильтрования (используя 5.2.8 или 5.2.13), центрифугированием (5.2.6) или осаждением в течение определенного времени.

Этот разведенный продукт разложения нужно как можно быстрее исследовать инструментальным методом с целью количественного определения элементов.

8.2.2 Инструментальный метод анализа ICP-MS

Заменяют кислоты в 8.2.1 следующей смесью: 1,5 мл концентрированной соляной кислоты (5.1.3) и 4,5 мл концентрированной азотной кислоты (5.1.1) и продолжают процедуру по 8.2.1.

Примечание — Чтобы снизить возможность влияния матрицы, рекомендуется использовать реактивы того же класса, что и калибровочные эталоны.

9 Пределы обнаружения инструментального метода

Для проведения количественного анализа разведенных продуктов разложения выбор завершающего метода инструментального анализа предоставляется лаборатории при условии, что этот метод имеет пределы обнаружения больше, чем те, которые указаны в таблице 1. Данные значения составляют 1/10 от максимальной миграции доступного элемента из материала игрушки по ИСО 8124-3.

Таблица 1 — Максимальный допустимый предел обнаружения инструментального метода

Материал игрушки	Элемент (мг/кг материала игрушки)							
	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
Любой материал игрушки, указанный в 1.2, кроме глины для лепки и пальчиковых красок	6	2	100	7	6	9	6	50
Глина для лепки и пальчиковые краски	6	2	25	5	2	9	2	50

10 Представление результатов

Рассчитывают концентрацию, мг/кг, определяемого элемента по отношению к массе материала в образце для испытания в соответствии со следующей формулой

$$C_T = \frac{C_E V_f D_f}{M}, \quad (1)$$

где C_T — концентрация определяемого элемента в испытуемом материале игрушки, мг/кг;

C_E — концентрация элемента, измеренная инструментально, мг/л;

V_f — объем мерной колбы, мл;

D_f — коэффициент разведения;

M — масса единичного или объединенного образца для испытаний, г.

Когда используют объединенный образец для испытаний, результаты рассчитывают по А.1.2 приложения А.

11 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

a) тип и идентификацию испытуемого продукта и/или материала;

b) ссылку на настоящий стандарт;

c) идентификацию материалов, которые не могли быть испытаны из-за недостаточной массы (см. 6.1 и раздел 7);

d) используемый метод разложения (в случаях невозможности полного разложения при использовании методов настоящего стандарта могут быть использованы альтернативные методы, но их применение должно быть отражено в протоколе испытаний с примечанием, что данные методы выходят за пределы области применения настоящего стандарта);

e) результаты испытаний, рассчитанные по разделу 10 (представление результатов);

f) заявление об оцененной неопределенности измерений, если эта неопределенность влияет на соответствие пределу спецификации или этого требует инструкция заказчика.

Примечание — Для определения неопределенности измерения должно быть использовано руководство [4] или эквивалентное ему;

g) подробное описание выбора и объединения образцов для испытаний, включая сведения о том, были ли использованы объединенные образцы для испытаний, и, в случае жидкого материала, в каком состоянии он был испытан — в жидком или высушенном;

h) любые отклонения, по договоренности или без нее, от установленных процедур подготовки и разложения;

i) подпись ответственного исполнителя;

j) дату проведения испытаний.

Приложение А
(справочное)

История вопроса и обоснование

А.1 Использование и применимость

А.1.1 Общие положения

Настоящий стандарт предназначен для предоставления способов определения присутствия и общей концентрации в материале игрушки элемента, требующего ограничения. Эти данные могут быть использованы для решения вопроса о необходимости дополнительного испытания по ИСО 8124-3. Например, в случае, когда все проблемные элементы имеют общую концентрацию на уровне или ниже установленного в ИСО 8124-3 (таблица 1) для материала будет невозможно показать уровень миграции, превышающий пределы, указанные в таблице 1.

Предположим, что данные по испытаниям объединенного образца из желтого, красного и синего пластиков на содержание кадмия будут следующие (см. таблицу А.1):

Таблица А.1 — Результаты испытания по содержанию кадмия объединенного образца для испытаний

	Масса образца для испытаний, мг	Предел регулирования, мг/кг	Аналитический результат объединенного образца для испытаний, мг/кг	Рассчитанное содержание кадмия, мг/кг	Рассчитанное содержание кадмия в предположении, что весь вклад вносит один образец для испытаний, мг/кг
Объединенный образец для испытаний:	100	80	0,11	27, 5	82,5
желтый пластик	31	80	—	—	88,7[a]
красный пластик	34	80	—	—	80,9[a]
синий пластик	35	80	—	—	78,6[a]
[a] Масса отдельных образцов для испытаний может быть использована в формуле, приведенной в разделе 10 настоящего стандарта, путем замены массы объединенного образца для испытаний M на массу отдельного образца для испытаний M_1, как показано в формуле (А.2).					

Примечание — Настоящий стандарт разработан только для восьми элементов, перечисленных в таблице 1 настоящего стандарта. Испытательные лаборатории должны провести свое собственное внутреннее подтверждение методов, изложенных в настоящем стандарте.

Данные по общей концентрации могут быть также использованы для сверки с другими общемировыми ограничениями. Например, в некоторых странах существуют ограничения по общей концентрации свинца в материалах для игрушек. Должны быть соблюдены предосторожности для обеспечения того, чтобы разрешенные материалы и ограничения размеров проб не приводили к неправильным заключениям.

Настоящий стандарт неприменим к стеклу, керамике и кремнийсодержащим материалам. Методы для определения общей концентрации некоторых элементов в этих материалах могут быть найдены в других стандартах, таких как [3].

А.1.2 Практические соображения при решении вопроса об объединении образцов для испытаний

Испытание объединенных образцов является аналитически обоснованным процессом, но должны быть приняты меры предосторожности, чтобы избежать некорректной интерпретации аналитических результатов. Если при испытании объединенных образцов используют очень небольшие массы пробы, могут стать существенными погрешности взвешивания. Поэтому по возможности рекомендуется, чтобы массы объединенных образцов для испытания составляли примерно 100 мг. В случаях, когда это неосуществимо, не допускается, чтобы масса отдельного образца для испытаний была менее 10 мг.

Для каждого материала в объединенном образце для испытания следует использовать достаточное количество материала, позволяющего правильно интерпретировать результаты взвешивания используемых весов, учитывать пределы обнаружения при разбавлении разложенного образца (см. таблицу 1 настоящего стандарта) и для последующего инструментального анализа.

Объединение разнородных материалов не разрешается, например объединение текстильных материалов и покрытий, нанесенных краской. В объединенный образец для испытаний можно включать вместе только однородные материалы.

При расчете концентрации определяемого элемента в материале предполагается, что все количество этого элемента, найденного в анализируемой пробе, выделено из какого-то одного из объединенных материалов. Используя это предположение и массы отдельных материалов в объединенном образце, можно рассчитать суммарную концентрацию определяемого элемента в однородном материале.

При рассмотрении результатов от такой объединенной пробы важно, чтобы был применен достаточный «коэффициент безопасности» при расчете погрешности взвешивания и учете погрешностей от каждого этапа аналитической процедуры для обеспечения корректной идентификации несоответствующих материалов. Рекомендуется, чтобы в объединенном образце для испытаний, собранном из не менее трех отдельных образцов для испытаний, любой образец, имеющий более 80 % предела регулирования, должен быть повторно испытан как отдельный испытуемый образец.

Ниже приведен наглядный пример:

Пример — Кадмий в полимерных материалах.

Директива [5] по ограничению использования некоторых опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании (RoHS) устанавливает максимальный предел 100 мг/кг и 80 % от него составляет 80 мг/кг.

Значение 80 мг/кг может быть рассмотрено как предел регулирования, т. е. концентрация, выше которой образцы для испытаний в объединенном образце необходимо испытывать индивидуально.

$$C_T = \frac{C_E V_f}{M_1}, \qquad (A.2)$$

где C_T — концентрация определяемого элемента в испытуемом материале игрушки, мг/кг;

C_E — концентрация элемента, измеренная инструментом, мг/дм^3;

V_f — объем мерной колбы, см^3 (в этом примере V_f = 25 см^3);

M_1 — масса отдельного образца для испытаний, г.

В приведенном выше примере видно, что результат по объединенному образцу для испытаний 82,5 мг/кг ненамного превосходит предел регулирования, но при использовании точной массы отдельного образца для испытаний может быть принято более определенное решение о повторном испытании материала. В этом примере результаты по желтому и красному пластикам превышают предел регулирования 80 мг/кг, и поэтому они должны быть повторно испытаны как отдельные материалы. Синий пластик ниже предела регулирования, поэтому его не нужно повторно испытывать.

Заключение о необходимости испытаний материалов игрушки по миграции в соответствии с ИСО 8124-3 может быть сделано аналогичным образом путем интерпретации миграционных пределов как пределов регулирования и выполнено, как намечено выше. В этом случае применение коэффициента безопасности не требуется, поскольку миграция элементов не приближается к 100 % общей концентрации и обычно значительно меньше.

А.2 Область применения

А.2.1 Упаковка

См. 1.2 настоящего стандарта.

Фраза «составляющие часть игрушки» в 1.2 предназначена для обозначения, например, коробок, содержащих пазлы, или упаковок различных игр, на которых напечатаны инструкции, и т. п. Эта фраза не относится, например, к блистерным упаковкам, содержащим простые инструкции.

А.2.2 Бумага и различные виды картона

См. 7.3 настоящего стандарта.

Бумагу и различные виды картона, на которых напечатаны рисунки и тексты, где чернила и краска становятся частью основного материала, подготавливают так же, как и ненапечатанные материалы, по 7.3. Например, бумага, на которой напечатано чернилами, покрытая толстым слоем лака. Этот лак можно соскоблить, и его рассматривают как покрытие, но оставшуюся пропечатанную бумагу рассматривают просто как бумагу.

А.3 Предосторожности при использования микроволнового разложения

Настоящий стандарт не устанавливает систему микроволнового разложения и используемые условия. Это дает возможность испытательной лаборатории самостоятельно подбирать подходящую систему микроволнового разложения и условия разложения. Но испытательная лаборатория должна определять оптимальные условия разложения, основываясь на рекомендациях изготовителя оборудования и собственном опыте по проведению разложения различных типов материалов. Это очень важно для того, чтобы достигнуть полного разложения пробы.

Оборудование разных изготовителей отличается. Необходимо всегда изучать инструкции по использованию конкретного оборудования и публикации изготовителей, чтобы использовать микроволновое оборудование надлежащим образом и безопасно. Некоторые предосторожности являются общими для большинства конструкций, а именно:

- следует регулярно осматривать внутренние вкладыши сосудов для микроволнового разложения с целью обнаружения химических или физических разрушений и своевременной замены поврежденных частей;
- следует учитывать, что методы разложения включают использование сильных кислот, которые являются агрессивными и вызывают ожоги;

- следует учитывать, что при использовании азотной и соляной кислот выделяются токсичные и раздражающие пары, поэтому разложение и добавление кислот к пробам всегда необходимо проводить под вытяжкой или в вытяжном шкафу.

Бытовые (кухонные) микроволновые печи использовать нельзя, поскольку при их использовании для процедуры, изложенной в настоящем стандарте, могут возникать серьезные опасности. Например, пары кислот, попадающие в полости, могут привести к коррозии защитных устройств, которые предотвращают работу магнетрона при открытой двери, предохраняя оператора от микроволнового излучения. Кроме того, выделяющиеся дымы могут быть исключительно опасными.

А.4 Выбор смесей кислот для разложения

См. 8.1 и 8.2 настоящего стандарта.

Настоящий стандарт устанавливает использование царской водки или реверсивной царской водки в зависимости от выбора последнего этапа — инструментального метода количественного определения. Желательно использование царской водки, поскольку высокая концентрация хлорида способствует образованию устойчивых хлорных комплексов элементов, подобных ртути, которые в противном случае будут окисляться и осаждаться из раствора. Однако существует отрицательный момент при высокой концентрации хлорида, если финальным инструментальным методом будет ICP-MS; многоатомные ионы (например, хлорид аргона $^{40}Ar^{35}Cl^{+}$), образующиеся в плазме, могут перекрываться с определяемыми элементами (например, $^{75}As^{+}$). Этот тип помех не ожидается в спектрах испускания при использовании ICP-AES, поскольку метод ICP-AES обуславливается регистрацией интенсивности эмиссионного излучения, а не сигналами, определяемыми ионами изотопов. Поэтому использование царской водки устанавливается, когда финальным методом является ICP-AES, а использование реверсивной царской водки сочетают с применением инструментального метода ICP-MS. Известно, что применение в оборудовании ICP-MS реакционной ячейки существенно снижает эффекты многоатомных помех.

А.4.1 Неполное разложение

Некоторые типы полимерных материалов не могут быть полностью разложены рассматриваемыми методами разложения. В таких случаях необходимо применять альтернативные методики, чтобы получать количественные результаты определения некоторых элементов. Возможные доступные варианты испытаний следующие:

a) низкотемпературное сухое озоление с использованием муфельной печи. Для определения ртути этот метод не подходит из-за летучести ртути и ее солей;

b) смеси для сплавления, такие как те, которые применяют в методе Эшка (Eschka), могут быть успешно использованы для определения некоторых элементов.

Подробное описание таких альтернативных методик выходит за рамки области применения настоящего стандарта, и в случае их использования это указывают в протокол испытаний.

Если исходной целью проведения определения суммарной концентрации элементов является решение вопроса о возможности проведения испытания миграции по ИСО 8124-3, то тогда неполное разложение указывает на необходимость его проведения.

А.4.2 Контрольная (холостая) проба

В соответствии с надлежащей лабораторной практикой контрольные пробы и растворители необходимо испытывать с каждой партией образцов для испытания, которые являются объектом анализа.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным и межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального, межгосударственного стандарта
ISO 8124-1	IDT	ГОСТ Р ИСО 8124-1—2014 «Безопасность игрушек. Часть 1. Механические и физические свойства»
ISO 8124-3	IDT	ГОСТ ISO 8124-3—2014 «Безопасность игрушек. Часть 3. Миграция некоторых элементов»
ISO 3696	MOD	ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия»

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:
- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированные стандарты.

Библиография

[1] EN 71-3:1994, Safety of toys — Migration of certain elements (and EN 71 3:1994/AC:2002,EN 71 3:1994/A1:2000, EN 71 3:1994/A1:2000/AC:2000)[1)]

[2] ASTM F963-11, Standard Consumer Safety Specification for Toy Safety

[3] CPSC-CH-E1002-08.1, Standard Operating Procedure for Determining Total Lead (Pb) in Non-Metal Children's Products, Revised June 21, 2010

[4] ISO/IEC Guide 98-3, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)

[5] Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment

[1)] Отменен.

УДК 688.72:54.062:006.354 ОКС 97.200.50

Ключевые слова: игрушки, безопасность, основной материал, покрытие, элементы, концентрация, подготовка образцов, полное разложение, анализ, метод, результат, протокол

БЗ 8—2017/184

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 09.08.2017. Подписано в печать 11.08.2017. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,10. Тираж 23 экз. Зак. 1428.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru