

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 10094:2013

EN 14719:2005

Xuất bản lần 1

**BỘT GIẤY, GIẤY VÀ CÁCH TÔNG –
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG DIISOPROPYL-NAPHTALEN
(DIPN) BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT VỚI DUNG MÔI**

Pulp, paper and board –

Determination of the Diisopropyl-naphthalene (DIPN) content by solvent extraction

HÀ NỘI – 2013

Lời nói đầu

TCVN 10094:2013 hoàn toàn tương đương với EN 14719:2005.

TCVN 10094:2013 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC6 *Giấy và sản phẩm giấy* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bột giấy, giấy và cactông –

Xác định hàm lượng diisopropyl-naphtalen (DIPN) bằng phương pháp chiết với dung môi

Pulp, paper and board –

Determination of the diisopropyl-naphthalene (DIPN) content by solvent extraction

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này mô tả phương pháp xác định hàm lượng diisopropyl-naphtalen (DIPN) có trong giấy, cactông và bột giấy bằng phương pháp chiết với dung môi. Hàm lượng diisopropylnaphtalen (DIPN) được biểu thị bằng miligam của tổng các đồng phân diisopropylnaphtalen (DIPN) trên một kilogam giấy, cactông hoặc bột giấy. Phương pháp này thích hợp để xác định hàm lượng diisopropylnaphtalen (DIPN) có giới hạn xác định khoảng 0,6 mg/kg.

2 Nguyên tắc

Tổng hàm lượng của diisopropylnaphtalen (DIPN) được xác định bằng phương pháp chiết với dung môi các mẫu giấy, cactông hoặc bột giấy và phân tích bằng phương pháp sắc ký khí với detector khối phổ (GC-MS), sử dụng dietylnaphtalen là chất chuẩn nội.

CHÚ THÍCH Điều quan trọng cần lưu ý là diisopropylnaphtalen (DIPN) có thể tồn tại như một chất nhiễm bẩn trong bột giấy, giấy và cactông. Trong thời điểm hiện nay không thể tránh được sự có mặt của diisopropylnaphtalen (DIPN) khi sử dụng xơ sợi tái chế. Chúng có thể tồn tại dưới dạng bị hấp phụ vào mẫu thử hoặc ở dạng bị bao bọc. Axeton là dung môi hiệu quả dùng để chiết được hoàn toàn diisopropylnaphtalen (DIPN) ở cả hai trạng thái vật lý này.

3 Thuốc thử

3.1 Quy định chung

Trừ khi có các quy định khác, tất cả các thuốc thử sử dụng phải là loại dùng cho phân tích.

TCVN 10094:2013

3.2 Chất chuẩn

3.2.1 Diisopropylnaphtalen ¹⁾ (DIPN) (hỗn hợp kỹ thuật của các đồng phân)

Nhà cung cấp phải đưa ra độ tinh khiết hoặc 2,6-Diisopropylnaphtalen.

3.2.2 Dietylnaphtalen (DEN), có độ tinh khiết là 97 % hoặc cao hơn.

3.3 Các hóa chất, Axeton

3.4 Dung dịch gốc xây dựng đường chuẩn

3.4.1 Dung dịch gốc của diisopropylnaphtalen (DIPN) trong axeton với nồng độ biết chính xác khoảng 1200 mg/l

Cân chính xác khoảng 30 mg diisopropylnaphtalen (DIPN) (3.2.1) cho vào bình định mức 25 ml. Bổ sung axeton (3.3) vào khoảng một nửa thể tích bình, lắc để hòa tan sau đó cho pha loãng bằng axeton đến vạch mức.

Tính nồng độ của diisopropylnaphtalen (DIPN) theo mg/l, sử dụng khối lượng cân chính xác và độ tinh khiết.

3.4.2 Dung dịch chuẩn gốc (A) có nồng độ đã biết chính xác khoảng 12 mg/l

Chuyển 1 ml dung dịch gốc nồng độ 1200 mg/l (3.4.1) vào bình định mức 100 ml và pha loãng bằng axeton đến vạch mức.

3.4.3 Dung dịch chuẩn gốc (B) có nồng độ đã biết chính xác khoảng 120 mg/l.

Chuyển 10 ml dung dịch gốc nồng độ 1200 mg/l (3.4.1) vào bình định mức 100 ml và pha loãng bằng axeton đến vạch mức.

3.5 Dung dịch chuẩn nội gốc

Dung dịch gốc dietylnaphtalen (DEN) (3.2.2) trong axeton có nồng độ xấp xỉ 1 000 mg/l.

Cân chính xác khoảng 50 mg dietylnaphtalen (DEN) (3.2.2) cho vào bình định mức 50 ml và pha loãng bằng axeton đến vạch mức.

4 Thiết bị, dụng cụ và các dụng cụ phụ trợ

CHÚ THÍCH Một thiết bị hoặc chi tiết của thiết bị, dụng cụ chỉ được liệt kê nếu chúng đặc biệt, hoặc có các chỉ số kỹ thuật đặc biệt, các dụng cụ thủy tinh và các dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm phải có sẵn.

¹⁾ Diisopropylnaphtalen là tên của sản phẩm được cung cấp bởi Fisher. Thông tin này được đưa ra chỉ để tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn và không phải do CEN chỉ định. Có thể sử dụng các sản phẩm tương tự của nhà sản xuất khác nếu cho cùng kết quả.

4.1 Thiết bị sắc ký khí

Được trang bị detector khối phổ.

4.2 Thiết bị sắc ký khí cột mao quản

Các điều kiện vận hành thích hợp phải được thiết lập cho thiết bị cụ thể được sử dụng cho phương pháp xác định.

Ví dụ về các điều kiện sắc ký khí thích hợp được đưa ra dưới đây :

Cột	5 % phenylmethyl siloxan 30 m, đường kính trong 0,25 mm độ dày film 0,25 μm
Khí mang	Heli, 1 ml/min.
Chương trình nhiệt độ	đẳng nhiệt ở 70 °C trong 2 min, tăng từ 70 °C đến 250 °C với tốc độ 10 °C /min. đẳng nhiệt ở 250 °C trong 15 min
Bơm	Không chia dòng, 240 °C
Đường truyền	280 °C
Phát hiện	MSD (detector khối phổ) Các ion, diisopropylnaphtalen (DIPN) m/z 155, 197, 212 Dietylnaphtalen (DEN) m/z 169

Các thời gian lưu sau đây đã quan sát được dưới các điều kiện này:

- Diisopropylnaphtalen (DIPN) 6 đồng phân chính 15,5 min đến 16,1 min.
- Diethylenaphtalen (DEN) 14,8 min

Sự phân tách của diisopropylnaphtalen (DIPN) thành 7 đồng phân đã quan sát được với các cột khác, mà không ảnh hưởng tới kết quả.

4.3 Bể siêu âm

4.4 Bơm tiêm, 100 μl , 250 μl

4.5 Pipet, 1 ml, 2 ml, 10 ml

4.6 Lọ có nắp vận dụng tích 40 ml, có septa bằng PTFE (polytetrafloetylen)

5 Lấy mẫu

Bọc các miếng mẫu thử riêng biệt vào trong màng nhôm. Tránh để cho tiếp xúc trực tiếp với màng chất dẻo. Sử dụng các mẫu thử không bị ẩm hoặc sấy khô.

6 Chuẩn bị các mẫu thử

Tiến hành hai phép thử song song.

Cắt từ tờ mẫu thử giấy, cactông hoặc bột giấy (có khối lượng khoảng 5 g) thành các miếng nhỏ có diện tích xấp xỉ 2 cm², không lấy cạnh mép tờ mẫu. Tại cùng thời điểm đó cân một mẫu thử để xác định hàm lượng chất khô.

Cân chính xác (2,00 ± 0,01) g mẫu thử đã được chuẩn bị cho vào lọ có nắp vặn dung tích 40 ml, bổ sung 100 µl dung dịch chuẩn nội gốc (3.5) và ngâm mẫu thử trong đó. Sau đó sử dụng ống đong bổ sung 25 ml axeton. Đóng nắp lọ và giữ 16 h ở nhiệt độ phòng và sau đó cho lọ vào bể siêu âm trong 15 min.

Lấy một phần nhỏ dịch chiết để phân tích bằng GC-MS (sắc ký khí khối phổ).

7 Xây dựng đường chuẩn

7.1 Các dung dịch chuẩn xây dựng đường chuẩn

7.1.1 Quy định chung

Chuẩn bị hai bộ dung dịch chuẩn có nồng độ trong khoảng từ 0,05 mg/l đến 1,0 mg/l (dung dịch chuẩn A) và từ 1 mg/l đến 10 mg/l (dung dịch chuẩn B).

CHÚ THÍCH Có hai dung dịch chuẩn đối với hai giá trị khác nhau.

7.1.2 Dung dịch chuẩn A

Sử dụng bơm tiêm hoặc pipet lấy 0,1 ml, 0,2 ml, 0,5 ml, 1,0 ml và 2,0 ml dung dịch chuẩn gốc A (3.4.2) và 100 µl dung dịch chuẩn nội gốc (3.5) cho vào năm bình định mức dung tích 25 ml. Pha loãng từng bình đến vạch mức bằng axeton để có được các dung dịch chuẩn xây dựng đường chuẩn chứa lần lượt 1,2 µg, 2,4 µg, 6 µg, 12 µg và 24 µg diisopropylnaphtalen (DIPN).

7.1.3 Dung dịch chuẩn B

Sử dụng bơm tiêm hoặc pipet lấy 0,2 ml, 0,5 ml, 1,0 ml và 2,0 ml dung dịch chuẩn gốc B (3.4.3) và 100 µl dung dịch chuẩn nội gốc (3.5) cho vào bốn bình định mức dung tích 25 ml. Pha loãng từng bình đến vạch mức bằng axeton để có được dung dịch chuẩn xây dựng đường chuẩn chứa lần lượt 24 µg, 60 µg, 120 µg và 240 µg diisopropylnaphtalen (DIPN).

Tính chính xác lượng diisopropylnaphtalen (DIPN) được thêm vào các dung dịch chuẩn xây dựng đường chuẩn.

CHÚ THÍCH Các dung dịch chuẩn xây dựng đường chuẩn có thể bảo quản được trong tủ lạnh đến 3 tháng.

7.2 Giá trị mẫu trắng

Tiến hành theo quy trình như được mô tả trong Điều 6 nhưng không có mẫu thử.

7.3 Dung dịch chuẩn kiểm chứng

Chuẩn bị dung dịch chuẩn kiểm chứng bằng cách lấy 2 ml dung dịch chuẩn gốc A (3.4.2) và 100 µl dung dịch chuẩn nội gốc (3.5) cho vào bình dung tích 25 ml và pha loãng bằng axeton đến vạch mức. Tính toán lượng diisopropylnaphtalen (DIPN) được thêm vào theo µg.

8 Cách tiến hành

8.1 Phân tích GC-MS

Duy trì điều kiện hoạt động của hệ thống GC-MS như nhau đối với phép đo của tất cả các dung dịch được chuẩn bị theo từ Điều 6 đến 7.3

8.2 Xây dựng đường chuẩn

Bơm các dung dịch chuẩn xây dựng đường chuẩn được chuẩn bị theo 7.1 cùng với dung dịch chuẩn kiểm chứng (7.3) để phân tích GC-MS.

Ghi lại các diện tích pic được tích phân của các pic DIPN và DEN. Dựng đường chuẩn bằng cách vẽ đồ thị giữa tỷ lệ diện tích pic tổng của DIPN/DEN với khối lượng của DIPN (µg) được thêm vào các dung dịch chuẩn.

CHÚ THÍCH Hệ số tương quan của các đường chuẩn phải là 0,996 hoặc tốt hơn.

Dung dịch chuẩn kiểm chứng phải đưa ra kết quả từ đồ thị đường chuẩn nằm trong khoảng 8 % của giá trị tin cậy.

Nếu hệ số tương quan nhỏ hơn 0,996 thì phải chuẩn bị các dung dịch chuẩn gốc trung gian mới và các dung dịch chuẩn phải được chuẩn bị từ các dung dịch gốc ban đầu.

8.3 Phân tích mẫu thử

8.3.1 Dịch chiết của mẫu thử

Bơm dịch chiết của mẫu thử và mẫu trắng đã được chuẩn bị theo Điều 6 và 7.2 vào để phân tích GC-MS.

8.3.2 Xác định DIPN

Nhận dạng sáu pic DIPN dựa trên cơ sở của thời gian lưu và phép đo diện tích pic tổng. Ngoài ra, đo diện tích pic của DEN và tính toán tỷ lệ diện tích pic của DIPN/DEN.

TCVN 10094:2013

8.4 Đánh giá các số liệu

8.4.1 Nhiễm nền

Khi không còn quan sát thấy có nhiễm nền xuất hiện ở các pic của DIPN hoặc DEN từ quy trình chiết thì sử dụng phương pháp này và các điều kiện GC-MS được quy định trong (4.2).

CHÚ THÍCH Nếu DIPN tìm được trong mẫu trắng (7.2) thì phải kiểm tra nguồn gốc của sự nhiễm bẩn.

8.4.2 Xác định nồng độ DIPN trong mẫu thử

8.4.2.1 Xác định từ đồ thị

Đọc từ đồ thị đường chuẩn (xem Điều 8) khối lượng của DIPN, tính theo μg , có trong dịch chiết của mẫu thử bằng phép nội suy từ các tỷ lệ diện tích pic tổng của DIPN/DPN với trục x.

8.4.2.2 Tính toán từ các thông số hồi quy

Tính toán phương trình đường hồi quy theo công thức (1):

$$y = a \times x + b \quad (1)$$

trong đó

- y là đường hồi quy (tỷ lệ diện tích pic);
- a là độ dốc của đường hồi quy, tính bằng μg^{-1} ;
- x là nồng độ của DIPN, tính bằng microgam;
- b là hệ số chặn của đường hồi quy.

Tính toán khối lượng của DIPN (M_{DIPN}) được chiết từ cactông theo công thức (2)

$$M_{\text{DIPN}} = \frac{(y - b)}{a} \quad (2)$$

trong đó

- M_{DIPN} là khối lượng của DIPN, biểu thị bằng microgam;
- y là đường hồi quy (tỷ lệ diện tích pic);
- b là hệ số chặn của đường hồi quy;
- a là độ dốc của đường hồi quy, tính bằng μg^{-1}

Cả hai quy trình đều cho kết quả khối lượng DIPN có trong dịch chiết được, tính theo μg . Nếu khối lượng của DIPN lớn hơn giới hạn trên của đường chuẩn thì dung dịch này phải được pha loãng và tiến hành phân tích lại.

CHÚ THÍCH Việc tính toán từ đường hồi quy là phương pháp hay được dùng hơn.

8.4.3 Tính toán hàm lượng DIPN trong giấy

Tính hàm lượng DIPN trong giấy, cactông hoặc bột giấy theo công thức (3)

$$DIPN_{\text{con}} = \frac{M_{\text{DIPN}}}{m_d} \quad (3)$$

trong đó

$DIPN_{\text{con}}$ là hàm lượng DIPN, biểu thị bằng mg/kg;

M_{DIPN} là khối lượng DIPN, biểu thị bằng μg ;

m_d là khối lượng khô của mẫu thử đã lấy, biểu thị bằng g;

Tính toán giá trị trung bình của hai lần xác định song song.

9 Độ chụm

Từ thử nghiệm liên phòng thí nghiệm ($n = 7$) với bốn mẫu thử, phương pháp được mô tả ở trên cho kết quả độ lặp lại và độ tái lập như trong Bảng 1. Độ lặp lại được tính toán như hệ số biến thiên của hai phép thử song song từ mỗi phòng thí nghiệm. Độ tái lập được tính toán như hệ số biến thiên (CV) giữa các giá trị trung bình của bảy phòng thí nghiệm.

Bảng 1 – Độ lặp lại và độ tái lập nhận được từ phép thử liên phòng thí nghiệm

Mẫu thử	Giá trị trung bình của $DIPN$, mg/kg	Độ lặp lại (r)	Độ tái lập (R)
		CV, %	CV, %
1	21,34	2,4	3,0
2	35,29	2,2	4,9
3	42,84	1,1	4,2
4	108,52	1,1	5,4

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau

- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Ngày và địa điểm thử;
- Nhận biết hoàn toàn về mẫu thử;
- Kết quả, biểu thị bằng miligam DIPN trên một kilôgam bột giấy, giấy hoặc cactông;
- Bất kỳ sai khác nào so với quy trình được quy định hoặc các tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 3649:2007 (ISO 186:2002), *Giấy và cátông – Lấy mẫu để xác định chất lượng trung bình* (Paper and board – Sampling to determine average quality) (EN ISO 186).
- [2] ISO 287:1985, *Paper and board – Determination of moisture content – Oven-drying method* (EN 20287) ¹⁾.
- [3] ISO 638:1978, *Pulps – Determination of dry matter content* (EN 20638) ²⁾.
- [4] TCVN 4360:2001 (MOD ISO 7213:1981), *Bột giấy – Lấy mẫu để thử* (Pulps – Sampling for testing) (EN 27213).

¹⁾ Tiêu chuẩn ISO 287:1985 đã hủy và được thay bởi ISO 287:2009 (đã được chấp nhận thành TCVN 1867:2010)

²⁾ Tiêu chuẩn ISO 638:1978 đã hủy và được thay bởi ISO 638:2008 (đã được chấp nhận thành TCVN 4407:2010)