

Lời nói đầu

TCVN 8308 : 2010 hoàn toàn tương đương với EN 1541 : 2001.

TCVN 8308 : 2010 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 6 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.

Giấy và các tông tiếp xúc với thực phẩm -

Phương pháp xác định formaldehyt trong dung dịch nước chiết

Paper and board intended to come into contact with foodstuffs -

Determination of formaldehyde in an aqueous extract

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định formaldehyt trong dung dịch nước chiết từ giấy và các tông tiếp xúc với thực phẩm. Giới hạn xác định là 1 mg/kg. Điều này có nghĩa là đối với giấy có định lượng là 100 g/m² thì giới hạn xác định sẽ là 0,001 mg/dm².

Đối với giấy và các tông tiếp xúc ở nhiệt độ phòng, áp dụng nước chiết lạnh. Đối với các vật liệu giấy và các tông dùng để đun sôi và lọc nóng thì áp dụng nước chiết nóng.

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 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 8307 : 2010 (EN 645 : 1993), *Giấy và các tông tiếp xúc với thực phẩm - Chuẩn bị nước chiết lạnh.*

EN 647, *Paper and board intended to come into contact with foodstuffs - Preparation of a hot water extract* (Giấy và các tông tiếp xúc với thực phẩm - Chuẩn bị nước chiết nóng).

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này, áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

3.1

Nước chiết lạnh (cold water extract)

Dung dịch nước thu được từ quá trình chiết lạnh [TCVN 8307 (EN 645)].

3.2

Nước chiết nóng (hot water extract)

Dung dịch nước thu được từ quá trình chiết nóng (EN 647).

4 Nguyên tắc

Formaldehyt phản ứng với pentan-2,4-dion (axetylaxeton) khi có mặt của amoni axetat để tạo thành 3,5-diaxetyl-1,4-dihydrolutidin. Độ hấp thụ của dịch chiết được đo tại bước sóng 410 nm.

CHÚ THÍCH Dịch chiết này phải được quét bằng quang phổ tử ngoại (UV) để xác nhận khi mức của formaldehyt vượt quá giới hạn qui định (xem Điều 10).

5 Thuốc thử

Thuốc thử phải là loại tinh khiết phân tích và nước phải là nước cất hoặc nước tinh khiết tương đương.

5.1 Amoni axetat khan

5.2 Axit axetic 99 % ($d = 1,05$)

5.3 Pentan-2,4-dion

5.4 Axit clohydric, 1 mol/l

5.5 Dung dịch natri hydroxit, 1 mol/l

5.6 Dung dịch hồ tinh bột mới pha chế, 2 g/l

5.7 Dung dịch formaldehyt, 370 g/l đến 400 g/l

5.8 Dung dịch iốt chuẩn, 0,05 mol/l

5.9 Dung dịch natri thiosulphat chuẩn, 0,1 mol/l

5.10 Thuốc thử pentan-2,4-dion

Trong bình định mức 100,0 ml hoà tan:

- 15,0 g amoni axetat khan (xem 5.1);
- 0,2 ml pentan-2,4-dion (xem 5.3);
- 0,3 ml axit axetic (xem 5.2);
- 25 ml nước.

Thêm nước đến 100,0 ml. Thuốc thử này phải mới pha chế.

5.11 Thuốc thử (xem 5.10) không có pentan-2,4-dion**5.12 Formaldehyt chuẩn: dung dịch gốc**

Cho 5,0 ml dung dịch formaldehyt (xem 5.7) vào bình định mức 1 000 ml và thêm nước đến 1 000 ml. Trước khi dùng, xác định nồng độ của dung dịch này như sau:

Chuyển 10,0 ml dung dịch gốc vào bình nón, thêm 25,0 ml dung dịch iốt chuẩn (xem 5.8) và 10,0 ml dung dịch natri hydroxit (xem 5.5)

Để yên trong 5 min.

Axit hoá bằng 11,0 ml axit clohydric (xem 5.4) và xác định lượng iốt dư bằng cách chuẩn độ với dung dịch natri thiosulphat chuẩn (xem 5.9), sử dụng 0,1 ml dung dịch tinh bột (xem 5.6) làm chất chỉ thị.

CHÚ THÍCH Thêm dung dịch hồ tinh bột khi dung dịch đang được chuẩn độ chuyển sang màu vàng rơm nhạt. Theo lý thuyết, 1,0 ml iốt 0,05 mol/l được sử dụng tương đương với 1,5 mg formaldehyt.

5.13 Formaldehyt chuẩn: Dung dịch pha loãng

Pha loãng một phần dung dịch gốc formaldehyt (xem 5.12) đến 20 lần thể tích của nó với nước, và sau đó tiếp tục pha loãng dung dịch đã pha loãng này đến 100 lần thể tích của nó, sao cho 1,0 ml dung dịch cuối chứa khoảng 0,001 mg formaldehyt.

Sử dụng pipet và các bình định mức.

Tính toán hàm lượng formaldehyt thực tế.

Dung dịch này phải mới pha chế.

6 Thiết bị, dụng cụ**6.1 Thiết bị dụng cụ thí nghiệm thông thường.**

6.2 Quang phổ kế sử dụng ở bước sóng 410 nm, với cuvet có chiều dày 10 mm.

6.3 Quang phổ kế tử ngoại (UV) quét, có khả năng đo trong khoảng bước sóng từ 300 nm đến 500 nm (chỉ dùng cho các bước xác nhận).

6.4 Bể ổn nhiệt, có khả năng duy trì ở nhiệt độ $(60 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

7 Chuẩn bị mẫu thử

Lấy mẫu, chuẩn bị mẫu thử và chiết mẫu phải được tiến hành theo phương pháp chuẩn bị nước chiết lạnh [xem TCVN 8307 (EN 645)] hoặc chuẩn bị nước chiết nóng (xem EN 647).

Phải tiến hành làm hai mẫu song song.

Phép thử phải được thực hiện trong vòng 24 h sau khi chiết.

8 Cách tiến hành

8.1 Đối với mỗi phần chiết phải tiến hành ít nhất hai lần xác định song song.

8.2 Dung dịch mẫu

Trong một bình nón 50 ml thêm

- 25,0 ml nước chiết (V_1) (xem 8.1) ;
- 5,0 ml thuốc thử pentan-2,4-dion (xem 5.10).

8.3 Dung dịch đối chứng

Nhiều gây ra bởi các chất màu có trong nước chiết được loại trừ bằng cách sử dụng dung dịch đối chứng này.

Trong một bình nón 50 ml thêm

- 25,0 ml nước chiết (xem 8.1) ;
- 5,0 ml thuốc thử không có pentan-2,4-dion (xem 5.11).

8.4 Phép thử mẫu trắng

Phép thử này được thực hiện để xây dựng đường chuẩn.

Trong một bình nón 50 ml thêm

- 25,0 ml nước;
- 5,0 ml thuốc thử pentan-2,4-dion (xem 5.10).

8.5 Xác định

Lắc các dung dịch 8.2, 8.3 và 8.4 trong khoảng 15 s. Ngâm bình nón vào bể ổn nhiệt (xem 6.4) ở nhiệt độ $(60 \pm 2) ^\circ\text{C}$ trong $10 \text{ min} \pm 10 \text{ s}$. Để lạnh ít nhất 2 min trong bể nước đá.

Cho dung dịch vào cuvet đo (xem 6.2). Đo độ hấp thụ của dung dịch mẫu (xem 8.2) với dung dịch đối chứng (xem 8.3) trong cuvet đối chứng (A_1) tại bước sóng 410 nm.

Đo độ hấp thụ của mẫu trắng (xem 8.4) với nước trong cuvet đối chứng (A_2).

Phép đo độ hấp thụ sẽ được thực hiện ở giữa khoảng thời gian từ 35 min đến 60 min kể từ khi các bình nón được đặt trong bể ổn nhiệt tại nhiệt độ $60 ^\circ\text{C}$.

Nếu giá trị của formaldehyt thu được vượt quá phạm vi được bao trùm bởi dung dịch hiệu chuẩn, phải lặp lại phép đo với dung dịch mẫu và dung dịch đối chứng pha loãng hơn với độ pha loãng như nhau.

8.6 Đường chuẩn

Trong một bình nón 50 ml thêm

- 1,0 ml dung dịch formaldehyt chuẩn pha loãng (xem 5.13) ;
- 5,0 ml thuốc thử pentan-2,4-dion (xem 5.10);
- thêm nước đến 30,0 ml.

Tiếp tục như mô tả trong 8.5 và đo độ hấp thụ với nước (xem 8.5) trong cuvet đối chứng.

Lặp lại qui trình với 5,0 ml; 10,0 ml; 15,0 ml; 20,0 ml và 25,0 ml dung dịch formaldehyt chuẩn pha loãng (xem 5.13).

Dựng đường chuẩn sau khi lấy từng giá trị độ hấp thụ trừ đi giá trị của phép thử mẫu trắng (xem 8.5).

9 Tính toán và biểu thị kết quả

9.1 Lấy A_1 trừ đi A_2 và đọc từ đường chuẩn (xem 8.6) lượng C tính bằng mg formaldehyt trong dung dịch mẫu (xem 8.2).

9.2 Tính toán hàm lượng formaldehyt của mẫu thử (C_s) hoặc (C_m) như sau:

$$C_s = C \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{b}{100} \times \frac{1}{G} \quad (1)$$

$$C_m = C \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{1}{G} \times \frac{100}{100-f} \times 1000 \quad (2)$$

trong đó:

- C_s là lượng formaldehyt hoà tan của mẫu thử, tính bằng mg/dm³;
- C_m là lượng formaldehyt hoà tan của mẫu thử, tính bằng mg/kg;
- C là lượng formaldehyt đọc từ đồ thị hiệu chuẩn, tính bằng mg;
- V_0 là thể tích tổng cộng của phần chiết (250 ml), tính bằng ml;
- V_1 là thể tích lấy để thử (25,0 ml), tính bằng ml;
- b là định lượng, tính bằng g/m²;
- G là khối lượng mẫu thử lấy dưới điều kiện tương tự khi xác định định lượng, tính bằng g;
- f là hàm lượng ẩm của mẫu thử, tính bằng %.

Báo cáo kết quả lấy đến hai chữ số có nghĩa.

10 Sự xác nhận**10.1 Yêu cầu xác nhận**

Khi lượng formaldehyt trong nước chiết thử (xem Điều 7) vượt quá giới hạn qui định, việc xác định cần phải được xác nhận bằng phổ kế tử ngoại (UV) quét (xem 6.3).

10.2 Phổ chuẩn

Trong khi chuẩn bị dẫn xuất formaldehyt (xem 8.5), quét mẫu trung gian (10,0 ml chuẩn từ 8.6) từ bước sóng 300 nm đến 500 nm. Ghi lại vị trí và giá trị độ hấp thụ tại pic lớn nhất và tính toán tỷ lệ giá trị đo độ hấp thụ đo được tại các bước sóng tăng từng 20 nm một về phía của pic lớn nhất.

Phổ phải thoả mãn các điều kiện sau đây:

- độ hấp thụ lớn nhất ở trong khoảng bước sóng từ 408 nm đến 411 nm ;
- phổ có khuynh hướng tiến tới độ hấp thụ bằng "0", nghĩa là ít hơn 0,02 đơn vị độ hấp thụ, bên dưới bước sóng 320 nm.

Ví dụ về các tỷ lệ độ hấp thụ mong muốn được liệt kê trong Bảng 1.

Độ hấp thụ cực đại: 410 nm

Bảng 1 - Ví dụ tỷ lệ độ hấp thụ tại các bước sóng tương ứng

Cặp bước sóng nm	Tỷ lệ
370 / 410	0,520 ± 0,02
390 / 410	0,843 ± 0,01
430 / 410	0,802 ± 0,01
450 / 410	0,386 ± 0,02

10.3 Phổ mẫu

Tiến hành theo 10.2, ghi lại quang phổ của dung dịch formaldehyt tương ứng, xác định sự hấp thụ tối đa và các tỷ lệ hấp thụ. Các tỷ lệ này phải phù hợp với các mức được tìm thấy đối với chuẩn trong phạm vi ± 5 %. Nếu tiêu chuẩn này được thoả mãn, mức formaldehyt được tìm thấy trong công thức (1) và/ hoặc (2) được xác nhận.

11 Độ lặp lại và độ tái lập

11.1 Độ lặp lại

Từ một thử nghiệm liên phòng ($n = 9$) đối với cả nước chiết nóng và nước chiết lạnh, phương pháp thử mô tả ở trên đưa ra độ lặp lại (r) như biểu thị trong Bảng 2.

Bảng 2 - Độ lặp lại của một thử nghiệm liên phòng

Mức	Hệ số biến thiên (r)
0,10 mg/dm ²	< 10 %
0,40 mg/dm ²	< 5 %

11.2 Độ tái lập

Từ một thử nghiệm liên phòng ($n = 7$) phương pháp thử được mô tả ở trên đã đưa ra độ tái lập, các hệ số biến thiên (CV) ở giữa các phòng thí nghiệm như biểu thị trong Bảng 3. Các số này gồm có sự biến thiên trong quá trình chiết nước và quá trình xác định định lượng.

Bảng 3 - Độ tái lập được tìm thấy trong thử nghiệm liên phòng

Mẫu thử	Nước chiết lạnh		Nước chiết nóng	
	giá trị trung bình mg/dm ²	CV %	giá trị trung bình mg/dm ²	CV %
1	0,024	18	0,097	10
2	0,18	11	0,27	20

CHÚ THÍCH Mẫu thử có hàm lượng formaldehyt cao đã được chuẩn bị đặc biệt cho thử nghiệm liên phòng.

12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

- phương pháp chiết;
- bản chất, nguồn gốc và mô tả mẫu thử;
- ngày lấy mẫu;
- ngày thử;
- giá trị trung bình;
- có tiến hành phép thử xác nhận hay không và nếu có, kết quả của phép thử;
- bất kỳ sai khác nào so với tiêu chuẩn này.