

Thuốc lá điếu - Xác định hàm lượng nước trong phần ngưng tụ khói thuốc -

Phần 2 : Phương pháp Karl Fischer

*Cigarettes - Determination of water in smoke condensates -
Part 2 : Karl Fischer method*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp Karl Fischer để xác định hàm lượng nước trong phần ngưng tụ khói thuốc. Việc hút các điếu thuốc lá và thu thập luồng khói chính thường được thực hiện theo TCVN 6680 : 2000 (ISO 4387). Tuy nhiên, phương pháp này cũng có thể áp dụng để xác định hàm lượng nước trong phần ngưng tụ khói thuốc thu được khi việc hút thuốc không theo phương pháp tiêu chuẩn.

Chú thích - TCVN 6680 : 2000 (ISO 4387) qui định phương pháp sắc ký khí để xác định hàm lượng nước trong các dung dịch ngưng tụ khói thuốc [(xem thêm TCVN 6936-1 : 2001 (ISO 10362-1)]. Ở một số quốc gia không có điều kiện sử dụng phương pháp sắc ký khí, thì có thể sử dụng phương pháp qui định trong tiêu chuẩn này để xác định hàm lượng nước trong phần ngưng tụ khói thuốc và có chú thích trong phần biểu thị kết quả.

2 Tiêu chuẩn viện dẫn

ISO 3308 : 1991 Routine analytical cigarette-smoking machine - Definitions and standard conditions (Máy hút thuốc lá phân tích thông thường - Định nghĩa và các điều kiện chuẩn).

TCVN 6680 : 2000 (ISO 4387 : 1991) Thuốc lá điếu - Xác định tổng hàm lượng chất ngưng tụ và chất ngưng tụ khô không chứa nicotin bằng cách sử dụng máy hút thuốc phân tích thông thường.

TCVN 6936 - 1 : 2001 (ISO 10362-1 : 1999) Thuốc lá điếu - Xác định hàm lượng nước trong phần ngưng tụ khói thuốc - Phần 1 : Phương pháp sắc ký khí.

Nguyên tắc

Hòa tan phần ngưng tụ khói thuốc thu được từ luồng khói chính vào dung môi. Chuẩn độ dung dịch thu được bằng thuốc thử Karl Fischer tiêu chuẩn hoá để xác định hàm lượng nước của dung dịch này.

4 Thuốc thử

Chỉ sử dụng thuốc thử loại phân tích và nước cất hoặc nước có chất lượng tương đương.

4.1 Propan-2-ol, (CH₃)₂CHOH, dung môi chiết.

Chú thích 2 – Propan-2-ol thường chứa một lượng nhỏ nước nên trong qui trình này nó được coi như là mẫu trắng. Không nên sử dụng dung môi khô (thí dụ : sử dụng rây phân tử) vì trong trạng thái khô nó hút ẩm rất mạnh và phải xử lý các vấn đề tiếp theo.

4.2 Thuốc thử Karl Fischer (KFR)

Có thể sử dụng thuốc thử Karl Fischer bán sẵn dưới hai dạng :

- a) thuốc thử đơn có đương lượng nước ban đầu khoảng 5 mg/ml; giá trị này giảm dần theo thời gian bảo quản.
- b) hai thuốc thử riêng rẽ (dung dịch Karl Fischer A : metanol, piridin, sunfua dioxit ; dung dịch Karl Fischer B : metanol, iot) khi chúng được trộn với các thể tích bằng nhau tạo ra thuốc thử có đương lượng nước khoảng 3 mg/ml.

Nên sử dụng loại thuốc thử thứ hai vì ở trạng thái chưa trộn chúng rất ổn định, đặc biệt nếu được bảo quản trong tủ lạnh. Đương lượng nước của nó rất thích hợp cho phép phân tích. Tuy nhiên, có hạn chế về thời gian sau khi thuốc thử đã trộn và bảo quản, kể cả khi được bảo quản trong tủ lạnh, và cần phải thay thế thường xuyên.

Nếu có sẵn thì tốt nhất nên sử dụng các thuốc thử không chứa pyridin. Nếu không có sẵn thì phải thận trọng trong quá trình xử lý. Xem phần CHÚ Ý liên quan đến loại bỏ nước thải trong 6.3.1.

4.3 Metanol, CH₃OH có hàm lượng nước nhỏ hơn 0,05 g trên 100 g.

4.4 Silica gel, mới được hoạt hoá.

5 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường và đặc biệt các loại sau :

5.1 **Thiết bị Karl Fischer**, thích hợp là loại tự động hoặc bán tự động lắp đặt theo chỉ dẫn của nhà sản xuất để chuẩn độ trực tiếp.

5.2 Bộ phân phối dung môi

Loại thích hợp là bình hút loại 5 lít có bộ phận bẫy ẩm bằng silica gel ở cổ và chỗ thoát dưới đáy được gắn với pipet tự động hai tác dụng hoặc pipet điện tử 25 ml. Silica gel có tác dụng làm khô bề mặt dung môi dẫn

đến hàm lượng nước bị thay đổi trong quá trình sử dụng. Để tránh điều này thì dung môi phải được khuấy liên tục trong suốt quá trình sử dụng bằng cách gắn bộ phân phối lên que khuấy tự động.

5.3 Xylanh, dung tích 20 μ l.

5.4 Xylanh, dung tích 10 ml được gắn với kim tiêm to, hoặc pipet dung tích 10 ml.

5.5 Tủ sấy, có thể duy trì nhiệt độ ở $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.6 Bình lắc, hoạt động theo phương nằm ngang.

6 Cách tiến hành

Phải cẩn thận trong suốt quá trình thao tác để tránh nhiễm hơi ẩm của không khí.

Tất cả các dụng cụ thủy tinh được sử dụng để chuẩn bị phần mẫu thử và dùng trong phép xác định hàm lượng nước phải được sấy ở $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ít nhất 1 h sau khi nhìn thấy nước đã bay hơi, làm nguội và bảo quản trong tủ hút ẩm trên silica gel cho đến khi sử dụng.

6.1 Phần mẫu thử

Khi thuốc lá điếu được hút theo TCVN 6680 : 2000 (ISO 4387) thì sử dụng qui trình sau đây. Còn khi việc hút hoặc thu phần ngưng tụ khói thuốc không theo tiêu chuẩn thì qui trình mô tả dưới đây phải được sửa đổi tương ứng để có được dung dịch ngưng tụ khói thuốc thích hợp. Trong trường hợp này, qui trình thay thế phải được nêu rõ trong kết quả thử nghiệm.

Thu thập phần ngưng tụ khói thuốc của các điếu thuốc lá theo TCVN 6680 : 2000 (ISO 4387) trên máy hút thuốc phân tích thông thường phù hợp với yêu cầu của ISO 3308.

Dùng găng tay để tháo dụng cụ gắn ra khỏi bẫy khói, mở và dùng bộ kẹp tháo đĩa lọc. Đặt đĩa giấy lọc đã gấp vào trong bình nón khô (dung tích tối đa 150 ml đối với đĩa 44 mm; dung tích tối đa 250 ml đối với các đĩa 92 mm).

Dùng hai phần riêng rẽ, mỗi phần là một phần tư đĩa lọc đã được bảo ôn nhưng chưa sử dụng, lau khô mặt trong phía trước của ống giữ đĩa lọc và đặt chúng vào bình.

Cho một lượng dung môi chiết (4.1) thích hợp chảy vào bình. Dùng dung môi phủ lên đĩa giấy đã gấp. Đối với bẫy lọc sợi thủy tinh 44 mm thì cần đến 25 ml. Đối với bẫy lọc sợi thủy tinh 92 mm thì cần đến 50 ml.

Đậy ngay nắp bình và lắc nhẹ trên bộ lắc bằng điện (5.6) ít nhất 20 min, đảm bảo rằng đĩa không bị nát. Dung dịch thu được là dung dịch ngưng tụ khói thuốc.

TCVN 6936 - 2 : 2001

6.2 Thử mẫu trắng

Do bay hơi và dung môi hấp thụ nước, nên phải xác định giá trị mẫu trắng. Chuẩn bị các mẫu trắng bằng cách xử lý bổ sung các bay hơi (ít nhất 2 điểm trên 100 điểm đã hút) theo cách tương tự như đã sử dụng để thu thập khối. Đặt chúng gần máy hút trong quá trình hút, chiết và phân tích chúng cùng với các mẫu khối.

6.3 Tiêu chuẩn hoá thuốc thử Karl Fischer

6.3.1 Quy trình tiêu chuẩn hoá

Cho một lượng metanol (4.3) vào bình chuẩn độ Karl Fischer (5.1) đủ để làm ngập các điện cực. Chuẩn độ dung dịch còn lại (xem chú thích 3) trong bình chuẩn độ đến điểm kết thúc bằng cách bổ sung thuốc thử Karl Fischer (KFR).

Dùng xylanh 20 μl (5.3), cho 20 μl (V_w) nước vào bình chuẩn độ. Đảm bảo rằng trong xylanh không chứa bọt khí, làm đầy đến vạch mức 20 μl , lật ngược để bọt khí thoát lên trên. Sau đó, ấn pitông xuống vạch 20 μl và dùng giấy thấm nhanh phần nước thừa khỏi đầu kim.

Cách khác, làm đầy xylanh bằng 20 μl nước và cân xylanh. Sau khi định lượng, cân lại xylanh và ghi lại khối lượng nước chiết.

Chuyển thể tích nước (V_w) vào bình chuẩn độ, chú ý để bơm nước trực tiếp vào dung dịch, không để bất kỳ tý nước nào dính lên cổ hoặc thành bình. Nếu bình được gắn kín bằng nắp màng cao su thì phải cắm kim qua nắp. Nếu còn giọt nước sót lại ở đầu kim thì lấy nốt bằng cách cho đầu kim chạm với mặt dung dịch đựng trong bình.

Chuẩn độ bằng thuốc thử Karl Fischer (4.2) và ghi lại giá trị chuẩn độ.

Lặp lại quá trình và ghi lại giá trị chuẩn độ. Lặp lại lần thứ ba. Tính thể tích chuẩn độ trung bình (V_t).

Tiêu chuẩn hoá thuốc thử Karl Fischer trong mỗi ngày làm việc.

Để có được các kết quả tốt nhất khi sử dụng kỹ thuật Karl Fischer, điều quan trọng là đảm bảo tất cả các giai đoạn phân tích đều được thực hiện theo phương thức thống nhất, từ việc chiết đến chiết, lấy mẫu đến lấy mẫu, từ ngày này qua ngày khác.

Chú thích 3 – Phương pháp thực hành thông thường bằng kỹ thuật chuẩn độ trực tiếp "lên trên" dung dịch dư trong bình chuẩn độ, tức là không loại bỏ dung dịch dư. Khi thể tích trong bình đạt đến mức nhất định, loại bỏ chất lỏng, chỉ giữ lại đủ để làm ngập các đầu điện cực. Tuy nhiên, theo thời gian thì hàm lượng metanol trong bình sẽ giảm đến mức mà phản ứng không thể tiếp tục như đã định. Có thể tạo kết tủa và giá trị chuẩn độ thu được sẽ sai. Chỉ có kinh nghiệm thực tế mới có được khi nào chuẩn độ trên dung dịch dư đạt được và sau đó phải thải hết lượng chứa trong bình chuẩn độ, tráng và thay bằng metanol.

Chú ý – Nước thải từ bình chuẩn độ nên cho chảy vào bình đầy kín cho đến thời điểm được loại bỏ an toàn, tốt nhất là qua trạm nước thải hoặc theo qui định quốc gia.

6.3.2 Tính đương lượng nước

Đương lượng nước của thuốc thử Karl Fischer, E, được biểu thị bằng miligam nước trên mililit theo công thức:

$$E = \frac{m_w}{V_t}$$

trong đó

m_w là khối lượng thể tích nước (V_w) được dùng để tiêu chuẩn hoá thuốc thử Karl Fischer, tính bằng miligam;

V_t là thể tích trung bình của thuốc thử Karl Fischer dùng để chuẩn độ nước, tính bằng mililit.

6.4 Tiến hành xác định

Cho 10 mililit chất chiết propan-2-ol từ mẫu trắng vào bình chuẩn độ, tốt nhất là dùng xylanh có kim tiêm to (5.4) để có thể chuyển được nhanh. Chuẩn độ bằng thuốc thử Karl Fischer và ghi lại thể tích chuẩn độ.

Lập lại chuẩn độ và ghi lại thể tích chuẩn độ. Xác định thể tích chuẩn độ trung bình đối với mẫu trắng, V_B .
Lập lại hai lần xác định đồng thời đối với tất cả các mẫu trắng.

Cho 10 ml dung dịch ngưng tụ khói thuốc vào bình chuẩn độ. Dùng một thể tích nhỏ nhất của dung dịch để tráng xylanh hoặc pipet vì phần chất chiết còn lại phải dùng để xác định nicotin. Chuẩn độ bằng thuốc thử Karl Fischer và ghi lại thể tích chuẩn độ của mẫu, V_S .

Tùy thuộc vào việc sử dụng dung dịch ngưng tụ khói thuốc còn lại mà có thể lập lại phép xác định. Tuy nhiên, khi sử dụng phương pháp này để xác định hàm lượng nước thì dung dịch còn lại thường được sử dụng để xác định nicotin bằng chưng cất hơi nước. Thường không đủ dung dịch dùng cho hai phép xác định đồng thời về hàm lượng nước.

7 Biểu thị kết quả

Hàm lượng nước trong phần ngưng tụ khói thuốc đối với mỗi bẫy, W, biểu thị bằng miligam trên điếu thuốc lá được tính theo công thức :

$$W = \frac{(V_S - V_B)E \cdot V_k}{q \cdot V_a}$$

trong đó

V_s là thể tích trung bình thuốc thử Karl Fischer đã dùng để chuẩn độ dung dịch ngưng tụ khói thuốc, tính bằng mililit;

V_B là thể tích thuốc thử Karl Fischer đã dùng để chuẩn độ dung dịch mẫu trắng, tính bằng mililit;

E là đương lượng nước của thuốc thử Karl Fischer, tính bằng miligam nước trên mililit;

q là số lượng điều thuốc lá đã hút vào một bẫy khói;

V_k là thể tích dung môi dùng để hoà tan phần ngưng tụ khói thuốc, tính bằng mililit;

V_a là thể tích dung dịch ngưng tụ khói thuốc được chuẩn độ, tính bằng mililit.

Biểu thị kết quả thử nghiệm như sau :

- a) hàm lượng nước, được biểu thị bằng miligam cho từng kênh hút riêng rẽ, chính xác đến 0,01 mg;
- b) hàm lượng nước trung bình, được biểu thị bằng miligam trên điều đối với toàn bộ mẫu thử, chính xác đến 0,1 mg.

8 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải nêu rõ hàm lượng nước trong mỗi điều thuốc đã hút và phương pháp đã sử dụng và cũng phải bao gồm tất cả các điều kiện có thể ảnh hưởng tới kết quả (thí dụ : áp suất không khí trong suốt quá trình hút). Báo cáo thử nghiệm cũng phải nêu mọi chi tiết cần thiết để nhận biết đầy đủ về các điều đã được hút.
