

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 11061-1:2015

ISO 17293-1:2014

Xuất bản lần 1

**CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG
AXIT CLOAXETIC (CLOAXETAT) - PHẦN 1: PHƯƠNG
PHÁP SẮC KÝ LỎNG HIỆU NĂNG CAO (HPLC)**

*Surface active agents - Determination of chloroacetic acid (chloroacetate) in surfactants -
Part 1: HPLC method*

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 11061-1:2015 hoàn toàn tương đương với ISO 17293-1:2014.

TCVN 11061-1:2015 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC91 *Chất hoạt động bề mặt* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 11061:2015 (ISO 17293:2014), *Chất hoạt động bề mặt – Xác định hàm lượng axit cloaxetic (cloaxetat) gồm các tiêu chuẩn sau:*

- TCVN 11061-1 (ISO 17293-1), Phần 1: *Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC);*
- TCVN 11061-2 (ISO 17293-2), Phần 2: *Phương pháp sắc ký ion.*

Chất hoạt động bề mặt - Xác định hàm lượng axit cloaxetic (cloaxetat) -

Phần 1: Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)

Surface active agents - Determination of chloroacetic acid (chloroacetate) in surfactants - Part 1: HPLC method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng axit monocloaxetic (muối monocloaxetat) và axit dicloaxetic (muối dicloaxetat) trong chất hoạt động bề mặt bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC).

Phương pháp này áp dụng với chất hoạt động bề mặt anion như alkyl (phenyl) etoxylat cacboxylat (AEC) hoặc chất hoạt động bề mặt lưỡng tính như alkyl imidazolin cacboxylat, alkyl dimetyl betain và axetyl dimethyl propyl betain béo.

Giới hạn phát hiện (LOD) là $\leq 0,3 \mu\text{g/mL}$ đối với axit monocloaxetic và $\leq 0,2 \mu\text{g/mL}$ đối với axit dicloaxetic; giới hạn định lượng (LOQ) là $\leq 1,0 \mu\text{g/mL}$ đối với axit monocloaxetic và $\leq 0,75 \mu\text{g/mL}$ đối với axit dicloaxetic (sử dụng một dung dịch tiêu chuẩn).

Khí khối lượng mẫu 5 g thì LOD là $\leq 6 \text{ mg/kg}$ đối với axit monocloaxetic và $\leq 4 \text{ mg/kg}$ đối với axit dicloaxetic; và LOQ là $\leq 20 \text{ mg/kg}$ đối với axit monocloaxetic và $\leq 15 \text{ mg/kg}$ đối với axit dicloaxetic.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng 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 4851 (ISO 3696), *Nước sử dụng trong phân tích phòng thử nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*

TCVN 5454 (ISO 607), *Chất hoạt động bề mặt và chất tẩy rửa – Phương pháp chia mẫu.*

TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn.*

3 Nguyên tắc

Mẫu thử được hòa tan trong pha động để phân tích bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Sau khi bơm, mẫu chảy qua cột gel silicon liên kết C₈. Axit monocloaxetic (muối monocloaxetat) và axit dicloaxetic (muối dicloaxetat) được phân tách trên cột và được phát hiện bằng detector UV.

Hàm lượng axit monocloaxetic và axit dicloaxetic trong mẫu được xác định bằng phương pháp ngoại chuẩn

4 Thuộc thử

4.1 Quy định chung

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử có cấp độ phân tích đã được công nhận và nước phải phù hợp với cấp 1 theo quy định trong TCVN 4851 (ISO 3696), trừ khi có quy định khác.

4.2 Axit monocloaxetic (ClCH₂COOH), độ tinh khiết > 99 % (theo khối lượng).

4.3 Axit dicloaxetic (Cl₂CHCOOH), độ tinh khiết > 99 % (theo khối lượng).

4.4 Axetonitril (CH₃CN) cấp độ HPLC, được lọc trước khi sử dụng bằng dụng cụ lọc (5.7).

4.5 Axit phosphoric (H₃PO₄).

4.6 Axit clohydric (HCl).

4.7 Dung dịch axit clohydric, 1:1 (theo thể tích).

Cho khoảng 10 mL axit clohydric (4.6) và 10 mL nước trong phần mẫu thử. Lắc kỹ.

5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và thiết bị, dụng cụ sau:

5.1 Thiết bị HPLC, được trang bị bơm và detector UV có độ phân giải cao hoặc detector phân tích quang điện, có độ ồn và độ lệch đường nền tại 254 nm < 2 × 10⁻⁵ AU/s (cuvet trống) và tại 254 nm < 1 × 10⁻³ AU/h (cuvet trống, sau khi ổn định trong 60 min), tương ứng.

5.2 Cột HPLC: gel silicon pha liên kết C₈ (cỡ hạt 5 μm), 250 mm x 4,6 mm (ID), dải pH từ 1 đến 8 hoặc tương đương.

5.3 Xylanh lọc, dung tích 2 mL hoặc 5 mL.

5.4 Xylanh bơm, có dung tích 25 μL.

5.5 Cân phân tích, chính xác đến 0,1 mg.

- 5.6 Thiết bị siêu âm, dùng để khử khí của thuốc thử.
- 5.7 Dụng cụ lọc có độ xốp phù hợp (0,2 μm hoặc 0,45 μm), dùng để lọc thuốc thử và mẫu.
- 5.8 Bơm chân không.
- 5.9 Dụng cụ đo pH, dùng để đo pH.
- 5.10 Bình định mức, có dung tích 50 mL và 100 mL.
- 5.11 Cốc thủy tinh, có dung tích 50 mL và 100 mL.

6 Cách tiến hành

6.1 Điều kiện HPLC

Việc lựa chọn điều kiện HPLC phụ thuộc vào thiết bị sử dụng và có thể thay đổi từ điều kiện đưa ra dưới đây, sao cho đảm bảo phân tách được các chất quan tâm. Các điều kiện sau cho thấy là phù hợp với cột HPLC được khuyến nghị trong 5.2.

6.1.1 Pha động: cho 100 mL axetonitril (4.4) vào 900 mL nước, sau đó dùng pipet lấy 2,0 mL axit phosphoric (4.5) và lắc đều. Trước khi sử dụng, pha động phải được khử khí bằng thiết bị siêu âm (5.6).

6.1.2 Tốc độ dòng: 1,0 mL/min.

6.1.3 Bước sóng phát hiện: 214 nm.

6.1.4 Nhiệt độ cột: nhiệt độ phòng.

6.1.5 Dung tích bơm: 20 μL

Trên cơ sở các điều kiện ở trên, biểu đồ sắc ký điển hình được thể hiện trong Hình B.1 của Phụ lục B.

6.2 Hiệu chuẩn

a) Cân 0,1 g axit monocloaxetic (4.2) và 0,1 g axit dicloaxetic (4.3), chính xác đến 0,1 mg, trong cốc dung tích 50 mL, cho khoảng 20 mL pha động (6.1.1) vào, và sau đó khuấy cho tan hoàn toàn. Chuyển định lượng vào bình định mức dung tích 100 mL, định mức đến vạch bằng pha động và đồng nhất hóa hoàn toàn.

Lưu giữ dung dịch này trong tủ lạnh tại nhiệt độ (4 ± 2) °C và thay mới sau bảy ngày. Hòa tan định lượng 0,1 mL, 0,5 mL, 1,0 mL, 1,5 mL và 2,5 mL dung dịch này với 100 mL pha động (6.1.1). Những chuẩn này phải được chuẩn bị mới trước khi phân tích.

TCVN 11061-1:2015

- b) Sử dụng bộ lọc (5.7) lọc dung dịch đã được pha loãng và bơm 20 μL vào HPLC để phân tích. Phân tích phải được thực hiện ít nhất hai lần theo các điều kiện sắc ký được nêu trong 6.1. Hệ số tương quan tuyến tính (R) đạt được phải là 0,999 hoặc cao hơn.

6.3 Lấy mẫu và phân tích

Chuẩn bị và lưu giữ mẫu thử nghiệm theo TCVN 5454 (ISO 607).

Cho khoảng 5 g mẫu thử, chính xác đến 0,1 mg, vào trong 30 mL pha động (6.1.1) và khuấy cho đến khi mẫu tan hoàn toàn. Đo pH bằng dụng cụ đo pH (5.9). Sử dụng dung dịch HCl (4.7) để điều chỉnh pH đến giá trị tương tự với pH của pha động. Pha loãng định lượng mẫu thử đến 100 mL bằng pha động (6.1.1). Sử dụng bộ lọc (5.7) lọc dung dịch đã được pha loãng và bơm 20 μL để phân tích theo điều kiện sắc ký đã được nêu trong 6.1.

CHÚ THÍCH: Trong quá trình thử nghiệm mẫu betain, nếu phát hiện nhiễu đối với các pic của axit monocloaxetic (monocloaxetat) và axit dicloaxetic (dicloaxetat) trong sắc ký đồ betain, thì chuẩn bị dung dịch mẫu thử theo phương pháp được quy định trong Phụ lục A, sử dụng cột trao đổi cation để loại bỏ nhiễu. Sau khi xử lý ban đầu, dung dịch này phải được lọc bằng bộ lọc (5.7) và bơm 20 μL để phân tích theo điều kiện sắc ký được đưa ra nêu ra trong 6.1.

7 Biểu thị kết quả

7.1 Quy định chung

Xác định hàm lượng axit monocloaxetic (monocloaxetat) và axit dicloaxetic (dicloaxetat) trong mẫu thử sử dụng quy trình trong 6.3. Tính kết quả bằng miligam trên kilogram (mg/kg) theo công thức (1) và công thức (2).

7.2 Hàm lượng axit monocloaxetic

Hàm lượng axit monocloaxetic trong mẫu thử được tính theo công thức (1)

$$X_1 \text{ (mg/kg)} = \frac{A \times V}{m} \quad (1)$$

trong đó

- X_1 là hàm lượng của axit monocloaxetic, tính bằng mg/kg;
- A là nồng độ tính được của axit monocloaxetic trong dung dịch mẫu thử nghiệm, tính bằng $\mu\text{g/mL}$;
- V là thể tích của mẫu thử, tính bằng mL;
- m là khối lượng của mẫu thử, tính bằng g.

7.3 Hàm lượng axit dicloaxetic

Hàm lượng axit dicloaxetic trong mẫu thử được tính theo công thức (2)

$$X_2 \text{ (mg/kg)} = \frac{B \times V}{m} \quad (2)$$

trong đó

X_2 là hàm lượng axit dicloaxetic, tính bằng mg/kg;

B là nồng độ tính được của axit dicloaxetic trong dung dịch mẫu thử nghiệm, tính bằng $\mu\text{g/mL}$.

8 Độ chụm

8.1 Giới hạn độ lặp lại

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm đơn lẻ, nhận được bằng cách sử dụng cùng phương pháp đối với vật liệu thử nghiệm đồng nhất trong cùng phòng thí nghiệm, do cùng người thực hiện sử dụng cùng loại thiết bị trong khoảng thời gian ngắn, không được vượt quá giới hạn độ lặp lại (r) 5 %.

Theo TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), r được kỳ vọng là:

- 10 % đối với hàm lượng lớn hơn hoặc bằng 50 mg/kg, và
- 15 % đối với hàm lượng nhỏ hơn 50 mg/kg.

8.2 Giới hạn độ tái lập

Chênh lệch tuyệt đối giữa hai kết quả thử nghiệm đơn lẻ, nhận được bằng cách sử dụng cùng phương pháp đối với vật liệu thử nghiệm đồng nhất tại các phòng thí nghiệm khác nhau, không cùng người thực hiện, sử dụng thiết bị khác nhau, không được vượt quá giới hạn độ tái lập (R) 5 %. R được kỳ vọng là 40 %.

9 Báo cáo thử nghiệm

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

- a) Phương pháp sử dụng (Viện dẫn tiêu chuẩn này);
- b) Tất cả các thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ mẫu thử;
- c) Tất cả các số liệu (dạng bảng) nhận được và đường chuẩn;
- d) Chi tiết thao tác bất kỳ không được quy định trong tiêu chuẩn này hoặc trong tiêu chuẩn viện dẫn, và bất kỳ thao tác nào được coi là tùy chọn cũng như bất kỳ sự cố nào ảnh hưởng đến các kết quả.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Xử lý sơ bộ mẫu betaln

A.1 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử có cấp độ phân tích đã được công nhận và nước được sử dụng phải thuộc cấp độ 3 theo TCVN 4851 (ISO 3696), trừ khi có quy định khác.

A.1.1 Nhựa trao đổi cation (KAT), có tính axit mạnh, cỡ hạt 50 mesh đến 100 mesh

A.1.2 Axit clohydric, dung dịch 4 mol/L.

Cho 700 mL axit clohydric vào 1400 mL nước, lắc đều.

A.1.3 Axetonitril (CH_3CN), cấp độ HPLC

A.1.4 Dung dịch axetonitril, 10 % (theo thể tích).

Cho 30 mL axetonitril (A.1.3) vào 270 mL nước, lắc đều.

A.2 Thiết bị, dụng cụ

A.2.1 Bình định mức, dung tích 100 mL.

A.2.2 Cốc thủy tinh, dung tích 200 mL và 3000 mL.

A.2.3 Cột trao đổi bằng thủy tinh có vôi, dùng để chuẩn bị nhựa: ống trong có đường kính 50 mm đến 60 mm và chiều cao từ 550 mm đến 600 mm.

A.2.4 Cột trao đổi bằng thủy tinh có vôi, dùng để phân tích mẫu: ống trong có đường kính 15 mm, chiều cao 400 mm.

A.3 Cách tiến hành

A.3.1 Chuẩn bị nhựa trao đổi cation

Cho 600 mL nhựa trao đổi cation (A.1.1) trong cốc dung tích 3000 mL (A.2.2) và thêm 2000 mL axit clohydric (A.1.2). Để yên trong ít nhất 2 h, thỉnh thoảng khuấy. Lắng gạn axit và cho nhựa vào cột chuẩn bị (A.2.3) bằng nước khử ion.

Cột phải có nút bông thủy tinh. Rửa cột bằng nước cho đến khi nước rửa giải không còn cloa.

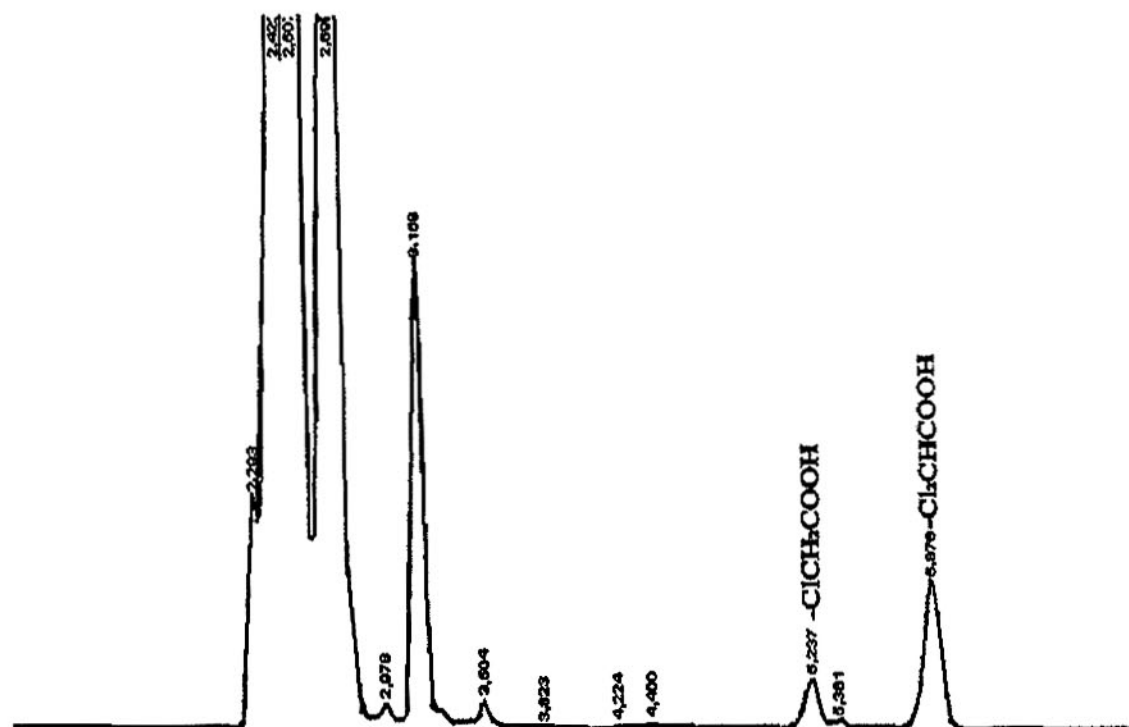
A.3.2 Cột trao đổi cation

Cho 60 mL nhựa trao đổi cation trong cột phân tích (A.2.4) có nút bông thủy tinh. Rửa bằng nước cho đến khi nước rửa giải có pH xấp xỉ 7. Thay nước bằng 100 mL dung dịch axetonitril (A.1.4) với tốc độ 1 mL/min đến 3 mL/min.

A.3.3 Rửa giải mẫu

Cân 5 g mẫu thử betain, chính xác đến 0,1 g, trong cốc dung tích 200 mL (A.2.2), cho 40 mL dung dịch axetonitril (A.1.4) và khuấy cho đến khi mẫu hòa tan hoàn toàn. Chuyển định lượng dung dịch mẫu qua bộ trao đổi với tốc độ 1 mL/min, cho thêm dung dịch axetonitril (A.1.4) để rửa giải mẫu. Thu phần rửa giải vào bình định mức dung tích 100 mL (A.2.1) đến vạch mức để phân tích HPLC.

Phụ lục B
(Tham khảo)
Sắc ký đồ điển hình



Hình B.1 – Sắc ký đồ HPLC điển hình của axit monocloaxetic và axit dicloaxetic trong mẫu betain