

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 10092:2013**

**EN 12497:2005**

Xuất bản lần 1

**GIẤY VÀ CÁCHÔNG –  
GIẤY VÀ CÁCHÔNG TIẾP XÚC VỚI THỰC PHẨM –  
XÁC ĐỊNH THỦY NGÂN TRONG DỊCH CHIẾT NƯỚC**

*Paper and board – Paper and board intended to come into contact with foodstuffs –  
Determination of mercury in an aqueous extract*

**HÀ NỘI – 2013**

**Lời nói đầu**

TCVN 10092:2013 hoàn toàn tương đương với EN 12497:2005.

TCVN 10092:2013 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.

## **Giấy và cactông – Giấy và cactông tiếp xúc với thực phẩm – Xác định thủy ngân trong dịch chiết nước**

*Paper and board – Paper and board intended to come into contact with foodstuffs –  
Determination of mercury in an aqueous extract*

### **1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này là một trong những tiêu chuẩn thuộc bộ tiêu chuẩn xác định các kim loại nặng có trong dịch chiết nước của giấy và cactông tiếp xúc với thực phẩm. Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định thủy ngân có trong dịch chiết nước.

Tiêu chuẩn này áp dụng được cho giấy và cactông có hàm lượng thủy ngân chiết được lớn hơn 0,06 mg/kg.

**CHÚ THÍCH 1** Giới hạn xác định đưa ra ở trên thấp hơn 5 lần giới hạn thực tế hiện nay hoặc giới hạn được đề nghị ở Châu Âu.

**CHÚ THÍCH 2** Mức hàm lượng thủy ngân thấp hơn 0,06 mg/kg có thể được xác định theo phương pháp này nếu có thiết bị rất nhạy và tất cả các điều kiện thí nghiệm khác đáp ứng được yêu cầu của phép phân tích vết nguyên tố.

### **2 Tài liệu viện dẫn**

Các tài liệu viện dẫn là 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.

TCVN 8207 (EN 645), *Giấy và cactông tiếp xúc với thực phẩm – Chuẩn bị nước chiết lạnh*.

TCVN 10088 (EN 647), *Giấy và cactông tiếp xúc với thực phẩm – Chuẩn bị dịch chiết nước nóng*.

### **3 Nguyên tắc**

Một phần dịch chiết nước lạnh đã được đề ổn định [xem TCVN 8207 (EN 645)] hoặc một phần dịch chiết nước nóng đã được đề ổn định [xem TCVN 10088 (EN 647)] (xem Điều 6) được phân tích bằng thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng kỹ thuật hóa hơi lạnh.

## TCVN 10092:2013

### 4 Thuốc thử

#### 4.1 Quy định chung

Tất cả các thuốc thử và nước sử dụng đều phải phù hợp với phép phân tích vết nguyên tố.

Bảo quản dung dịch trong chai bằng polyetylen khối lượng riêng cao/polypropylen.

**4.2 Axit nitric ( $\text{HNO}_3$ ), 65 % (d = 1,42).**

**4.2.1 Axit nitric (4.2)** pha loãng với nước theo tỷ lệ 1:1 (V/V).

**4.2.2 Axit nitric (4.2)**, pha loãng với nước đến nồng độ 1,5 % (V/V).

**4.3 Kali permanganat ( $\text{KMnO}_4$ )** dung dịch 5 % (m/V).

**CHÚ THÍCH** Dung dịch kali permanganat được sử dụng để chuẩn bị dung dịch thủy ngân gốc. Nếu dung dịch chuẩn đã có sẵn ở dạng thương phẩm thì không cần phải chuẩn bị dung dịch này (xem 4.4).

**4.4 Thủy ngân**, dung dịch gốc, 1000 mg/l.

**Cảnh báo:** Thủy ngân là hóa chất độc.

Hòa tan 1,080 g thủy ngân oxit (II) ( $\text{HgO}$ ) trong một lượng tối thiểu axit nitric (4.2.1). Bổ sung 0,2 ml dung dịch kali permanganat (4.3) và thêm nước đến 1000 ml.

**CHÚ THÍCH** Dung dịch có sẵn ở dạng thương phẩm có thể sử dụng nếu thích hợp.

**4.5 Axit sunphuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), (d = 1,84).**

**4.6 Kali dicromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), 50 g/l** trong dung dịch axit sunphuric.

**Cảnh báo:** Kali dicromat là chất có khả năng gây ung thư.

Hòa tan 5 g kali dicromat trong 80 ml nước. Cần thận bổ sung 5 ml axit sunphuric (4.5) và pha loãng bằng nước đến 100 ml.

**4.7 Hydroxyl amoni clorua ( $\text{HONH}_3\text{Cl}$ )** dung dịch 20 g/l.

Hòa tan 5 g hydroxyl amoni clorua trong 250 ml nước.

#### 4.8 Các dung dịch khử

**4.8.1 Thiếc (II) clorua ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 50 g/l** trong axit clohydric 10 % (4.9.1).

**4.8.2 Natri tetrahydroborat ( $\text{NaBH}_4$ ), 0,2 g/l** trong dung dịch natri hydroxit 0,05 % (4.10).

**CHÚ THÍCH** Có thể sử dụng thiếc clorua hoặc natri tetrahydroborat, tùy thuộc vào loại máy quang phổ. Khuyến cáo nên theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị.

**4.9 Axit clohydric ( $\text{HCl}$ ) 36 % (d = 1,19).**

**4.9.1 Axit clohydric (4.9) (HCl), pha loãng 10 % (V/V).**

CHÚ THÍCH Axit clohydric chỉ được sử dụng cùng với thiếc (II) clorua (xem 4.8.1 và 7.3.1).

**4.10 Natri hydroxit (NaOH), dung dịch 0,05 % (m/V).**

CHÚ THÍCH Natri hydroxit chỉ được sử dụng cùng với natri tetrahydroborat (xem 4.8.2 và 7.3.1).

**5 Thiết bị, dụng cụ****5.1 Quy định chung**

Tất cả các bình, pipet, v.v... phải được rửa sạch bằng axit nitric trước khi sử dụng và được bảo quản trong dung dịch axit nitric loãng (4.2.2) cho đến khi cần. Rửa bằng nước đã khử khoáng trước khi sử dụng.

**5.2 Thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm****5.3 Bình định mức, 1 000 ml.****5.4 Cân phân tích, có độ chính xác đến 0,1 mg.****5.5 Pipet từ 100 µl đến 10 ml, bằng thủy tinh hoặc chất dẻo (polyetylen khối lượng riêng cao /polypropylen).****5.6 Thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử có detector và độ nhạy phù hợp.****6 Chuẩn bị mẫu thử**

Chuẩn bị dịch chiết nước lạnh hoặc dịch chiết nước nóng của giấy hoặc cát đồng thu được theo phép thử mô tả trong TCVN 8207 (EN 645) hoặc TCVN 10088 (EN 647) tương ứng.

Thực hiện hai lần chiết song song.

Ổn định dịch chiết bằng cách bổ sung axit nitric (4.2) theo tỷ lệ 3,5 ml cho 100 ml dịch chiết.

Bảo quản dịch chiết trong bình thủy tinh và tiến hành phân tích càng sớm càng tốt bởi vì dịch chiết không ổn định. Hiện tượng giảm nồng độ trong vòng hai tuần đã quan sát được.

Bổ sung dung dịch kali dicromat (4.6) đến nồng độ xấp xỉ 10 mg kali dicromat trên 100 ml dịch chiết.

CHÚ THÍCH Hợp chất thủy ngân hữu cơ sẽ không đáp ứng với kỹ thuật không ngọn lửa trừ khi chúng bị phân hủy thành các ion thủy ngân (II). Kali dicromat oxy hóa các hợp chất này.

**7 Cách tiến hành****7.1 Quy định chung**

Hấp thụ khí thoát ra từ thiết bị quang phổ bằng chất hấp thụ thủy ngân thích hợp. Dung dịch sau đây là phù hợp:

## TCVN 10092:2013

- Iotdua 2,5 g;
- Kali iodua 30 g;
- Cho nước đến 100 ml.

### 7.2 Chuẩn bị dung dịch chuẩn

Chuẩn bị các dung dịch chuẩn hằng ngày. Pha loãng dung dịch gốc (4.4) bằng axit ntric (4.2.2) đến nồng độ thích hợp. Nồng độ 10,0 µg/l thường là phù hợp.

### 7.3 Xác định thủy ngân

#### 7.3.1 Quy định chung

Tiến hành ít nhất hai lần xác định song song từ mỗi loại dịch chiết đã được ổn định (xem Điều 6).

Bổ sung 4 ml dung dịch hydroxyl amoni clorua (4.7) cho 100 ml dịch chiết để bất hoạt kali dicromat dư.

Khử các ion thủy ngân (II) đến thủy ngân theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị quang phổ. Hóa chất khử được sử dụng là thiếc (I) clorua (4.8.1) hoặc natri tetrahydroborat (4.8.2) và lượng thích hợp theo quy định trong tài liệu hướng dẫn của thiết bị

Chi tiết của phép đo phụ thuộc vào dạng thiết bị quang phổ. Tiến hành theo hướng dẫn và ghi lại pic của thủy ngân.

#### 7.3.2 Phương pháp thêm chuẩn

Nền của một số mẫu thử không thể ghi được pic thủy ngân. Trong trường hợp đó sử dụng phương pháp thêm chuẩn. Sau đây là hướng dẫn áp dụng phương pháp thêm chuẩn:

- Dịch chiết đã được ổn định 50 ml;
- Dịch chiết đã được ổn định 50 ml + (M) mg thủy ngân;
- Dịch chiết đã được ổn định 50 ml + (2M) mg thủy ngân.

(M) tương ứng với khối lượng đã biết của thủy ngân được thêm vào bằng cách sử dụng một thể tích thích hợp của dung dịch thủy ngân gốc và (2M) là gấp đôi của thể tích đó. Khối lượng được lựa chọn sẽ cho giá trị đọc rõ trên thiết bị.

Thực hiện theo các hướng dẫn tiếp theo trong 7.3.1.

### 7.4 Xác định giá trị thử nghiệm mẫu trắng

Dùng nước và thuốc thử sử dụng trong quá trình chiết để làm mẫu trắng, giá trị của mẫu dịch chiết sẽ được hiệu chỉnh theo giá trị mẫu trắng.

**CHÚ THÍCH** Mặc dù có thể gặp khó dễ khi yêu cầu nhưng dịch chiết phải được cung cấp cho phòng thí nghiệm cùng với nước được sử dụng cho quá trình chiết. Nếu không, thử nghiệm trắng sẽ không xác định được và như vậy sẽ không được trừ ra khỏi giá trị dịch chiết. Nếu mẫu trắng không hoàn chỉnh được xác định thì phải báo cáo điều này.

## 8 Biểu thị kết quả

Tính toán kết quả bằng máy tính hoặc đồ thị. Xem xét giá trị thử nghiệm mẫu trắng khi đánh giá kết quả.

Biểu thị kết quả theo mg/kg hoặc mg/dm<sup>2</sup> giấy.

Tính toán hàm lượng thủy ngân trong mẫu thử ( $C_m$  theo công thức (1),  $C_s$  theo công thức (2)) như sau:

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

$$C_s = \frac{C}{1000} \times \frac{V_0}{1000} \times \frac{1}{G} \times \frac{b}{100} \quad (2)$$

trong đó

$C_m$  là lượng thủy ngân hòa tan trong mẫu thử, tính bằng mg/kg;

$C_s$  là lượng thủy ngân hòa tan trong mẫu thử, tính bằng mg/dm<sup>2</sup>;

$C$  là nồng độ của thủy ngân đọc được từ đồ thị đường chuẩn, tính bằng µg/l;

$V_0$  là tổng thể tích dịch chiết, tính bằng ml;

$b$  là định lượng của mẫu thử, tính bằng g/m<sup>2</sup>;

$f$  là hàm lượng ẩm của mẫu thử, tính bằng %;

$G$  là khối lượng mẫu thử được lấy trong cùng điều kiện như định lượng, tính bằng g.

**CHÚ THÍCH 1** Hàm lượng thủy ngân trong dịch chiết từ giấy hoặc cátong ban đầu có thể tính được nếu có sẵn các số liệu.

**CHÚ THÍCH 2** Việc xác định vết nguyên tố rất nhạy với nhiều nguồn sai số. Do vậy khuyến cáo kiểm tra quá trình thực hiện của hệ thống bằng cách thực hiện với các vật liệu đối chứng chuẩn.

Cần đặc biệt chú ý đến các yếu tố như các giá trị mẫu trắng cao gây ra do các hóa chất không tinh khiết hoặc các chất biến tính nhiễm tạp trong quá trình thao tác với các dung dịch, do hấp thụ lên thành bình, sự hiệu chỉnh nền không đầy đủ hoặc nồng độ axit của mẫu và dung dịch hiệu chuẩn không phù hợp.

Giới hạn phát hiện sẽ được tính bằng cách đo một số mẫu trắng để tính toán được độ lệch chuẩn của mẫu trắng. Giới hạn phát hiện được xác định bằng ba lần của độ lệch chuẩn này. Giới hạn định lượng bằng ba lần của giới hạn phát hiện.

Các dung dịch đối chứng chuẩn đã có sẵn ở dạng thương phẩm.

**9 Độ chụm**

Từ thử nghiệm liên phòng thí nghiệm ( $n = 8$ ) với hai mẫu thử của dịch chiết đã biết lượng thủy ngân thêm vào của phép thử mô tả ở trên đã cho kết quả độ lệch chuẩn như nêu trong Bảng 1.

**Bảng 1**

Mẫu thử	Giá trị trung bình của Hg $\mu\text{g/l}$	Độ lệch chuẩn (s) $\mu\text{g/l}$	Giá trị đối chứng (thủy ngân thêm vào) $\mu\text{g/l}$
1	1,66	0,63	3,5
2	6,28	2,23	10

**10 Báo cáo thử nghiệm**

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

- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
  - Phương pháp chiết;
  - Loại, nguồn gốc và ký hiệu mẫu thử;
  - Ngày lấy mẫu;
  - Ngày nhận và ngày phân tích mẫu;
  - Kết quả thử;
  - Có tiến hành thử nghiệm mẫu trắng hay không;
  - Bất kỳ quy trình nào không theo quy định của phương pháp này có ảnh hưởng đến kết quả.
-