

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9556-1:2013

ISO 17072-1:2011

Xuất bản lần 1

**DA – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG KIM LOẠI BẰNG
PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC –**

PHẦN 1: CÁC KIM LOẠI CHIẾT ĐƯỢC

Leather – Chemical determination of metal content –

Part 1: Extractable metals

HÀ NỘI – 2013

Lời nói đầu

TCVN 9556-1:2013 hoàn toàn tương đương với ISO 17072-1:2011;

Bộ tiêu chuẩn TCVN 9556:2013 (ISO 17072:2011) *Da – Xác định hàm lượng kim loại* gồm 2 phần:

- TCVN 9556-1:2013 (ISO 17072-1:2011), *Phần 1: Các kim loại chiết được*;
- TCVN 9556-2:2013 (ISO 17072-2:2011), *Phần 2: Tổng hàm lượng kim loại*;

TCVN 9556-1:2013 do Ban Kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 120 *Sản phẩm da* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Da – Xác định hàm lượng kim loại bằng phương pháp hóa học –**Phần 1: Các kim loại chiết được**

Leather – Chemical determination of metal content –

Part 1: Extractable metals

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định các kim loại chiết được có trong da sử dụng phương pháp chiết mẫu da bằng dung dịch axit mờ hồi nhân tạo sau đó xác định bằng phương pháp phổ phát xạ quang/plasma cặp cảm ứng (ICP-OES), hoặc phương pháp phổ phát xạ nguyên tử/plasma cặp cảm ứng (ICP/AES), hoặc phương pháp phổ khối/plasma cặp cảm ứng (ICP/MS) hoặc phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) hoặc phương pháp phổ huỳnh quang nguyên tử (SFA).

Phương pháp này đặc biệt thích hợp để xác định crom chiết được có trong da thuộc crom.

Phương pháp này xác định các kim loại chiết được có trong da; đây không phải là hợp chất điện hình hay trạng thái oxi hóa điện hình của kim loại

Phương pháp này cũng được áp dụng để xác định nhiều kim loại chiết được khác, bao gồm:

Nhôm (Al)	Đồng (Cu)	Niken (Ni)
Antimon (Sb)	Sắt (Fe)	Kali (K)
Asen (As)	Chì (Pb)	Selen (Se)
Bari (Ba)	Magie (Mg)	Thiếc (Sn)
Cadimi (Cd)	Mangan (Mn)	Titan (Ti)
Canxi (Ca)	Thủy ngân (Hg)	Kẽm (Zn)
Crom (Cr)	Molypden (Mo)	Ziricon (Zr)
Coban (Co)		

Giới hạn phát hiện của chì chiết được là 3 mg/kg (xem Phụ lục A).

TCVN 9556-1:2013

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 viện dẫn 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 4851:1989 (ISO 3696:1987), *Nước phân tích dùng trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*

TCVN 6665 (ISO 11885), *Chất lượng nước – Xác định các nguyên tố chọn lọc bằng phương pháp phổ phát xạ quang – plasma cặp cảm ứng (ICP-OES)*

TCVN 7117 (ISO 2418), *Da – Phép thử vật lý, cơ lý, hóa học và độ bền màu – Vị trí lấy mẫu*

TCVN 7126 (ISO 4044), *Da – Chuẩn bị mẫu thử hóa*

TCVN 7724 (ISO 17852), *Chất lượng nước - Xác định thủy ngân – Phương pháp dùng phổ huỳnh quang nguyên tử*

TCVN 7835-E04:2010 (ISO 105-E04:2008), *Vật liệu dệt – Phương pháp xác định độ bền màu – Phần E04: Độ bền màu với mồ hôi*

TCVN 9556-2:2013 (ISO 17072-2:2011), *Da – Xác định hàm lượng kim loại bằng phương pháp hóa học – Phần 2: Tổng hàm lượng kim loại*

ISO 4684, *Leather – Chemical tests – Determination of volatile matter* (Da – Phép thử hóa – Xác định chất dễ bay hơi).

ISO 15586, *Water quality – Determination of trace metal using atomic absorption spectrometry with graphite furnace* (Chất lượng nước – Xác định vết kim loại sử dụng phổ hấp thụ nguyên tử có lò đốt graphit)

ISO 17294-2, *Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: Determination of 62 elements* [Chất lượng nước – Áp dụng phổ khối plasma cặp cảm ứng (ICP-MS) – Phần 2: Xác định 62 nguyên tố].

3 Nguyên tắc

Mẫu da được nghiền và chiết ở nhiệt độ $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong $4\text{ h} \pm 5\text{ min}$ bằng dung dịch axit mồ hôi nhân tạo. Lọc, axit hóa và phân tích dịch chiết thu được bằng ICP, hoặc SFA hoặc AAS. Nếu cần thiết, vô cơ hóa một phần của dung dịch lọc theo TCVN 9556-2 (ISO 17072-2).

Kết quả được tính dựa trên mẫu da khô.

Nếu không thể lấy mẫu theo quy định của TCVN 7117 (ISO 2418) (ví dụ trong trường hợp da được lấy từ các sản phẩm đã hoàn thiện như giày, quần áo), thì chi tiết về việc lấy mẫu phải được ghi trong báo cáo thử nghiệm.

4 Thuốc thử

CẢNH BÁO – Khi sử dụng axit đậm đặc, bắt buộc phải sử dụng tất cả các thiết bị bảo vệ cá nhân cần thiết.

4.1 Quy định chung

Trừ khi có quy định khác, chỉ sử dụng các hóa chất loại phân tích. Tất cả các dung dịch là dung dịch nước.

4.2 Axit nitric, nồng độ từ 60 % đến 70 % (theo khối lượng).

4.3 L-histidin monohydroclorua monohydrat, $C_6H_9O_2N_3.HCl.H_2O$.

4.4 Natri clorua.

4.5 Natri dihydro octophosphat dihydrat, $NaH_2PO_4.2H_2O$.

4.6 Natri hydroxit, 0,1 mol/l.

4.7 Dung dịch gốc nguyên tố, của các kim loại khác nhau với nồng độ 1 000 mg/l mỗi kim loại.

4.8 Axit nitric, 0,1 mol/l.

4.9 Nước, Loại 3 theo TCVN 4851:1989 (ISO 3696:1987).

5 Thiết bị, dụng cụ và vật liệu

5.1 Quy định chung

Tất cả các dụng cụ thủy tinh, thiết bị phân tích và vật liệu, kể cả dụng cụ lọc, phải phù hợp để phân tích vết kim loại.

Sử dụng dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường và các thiết bị, dụng cụ sau đây.

5.2 Lò sấy phòng thí nghiệm, có khả năng duy trì nhiệt độ $102 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.3 Cân phân tích, có độ chính xác 0,1 mg.

5.4 Cân phòng thí nghiệm, có độ chính xác 0,01 g.

5.5 Màng lọc và giá đỡ, phù hợp để lọc dung dịch nước, có kích cỡ lỗ là $0,45 \text{ }\mu\text{m}$.

5.6 Giấy lọc, nhanh, loại định tính.

5.7 Bình định mức, có các kích cỡ khác nhau (50 ml, 100 ml, 1 000 ml).

TCVN 9556-1:2013

5.8 Bình nón cổ rộng, có dung tích xấp xỉ 250 ml, có nút đậy.

5.9 Bình nón định mức, có các kích cỡ khác nhau.

5.10 Bể cách thủy, được điều nhiệt đến $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, được lắp với một máy lắc hoặc máy khuấy.

5.11 Máy quang phổ phát xạ quang/plasma cặp cảm ứng (ICP/OES), hoặc máy quang phổ phát xạ nguyên tử cảm ứng (ICP/AES) [xem TCVN 6665 (ISO 11885)], có bộ phát hydrua. Khí sử dụng phải là loại phân tích.

5.12 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa hoặc lò đốt graphit (AAS) (xem ISO 15586), có bộ phát hydrua và có đầu đốt nitơ oxit đèn catốt rỗng phù hợp hoặc đầu đốt nitơ oxit để đo mẫu có độ rắn cao. Khí sử dụng phải là loại phân tích.

5.13 Máy quang phổ khối lượng/plasma cặp cảm ứng (ICP/MS) (xem ISO 17294-2). Khí sử dụng phải là loại phân tích.

5.14 Máy quang phổ huỳnh quang nguyên tử (SFA), để phân tích thủy ngân.

6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

6.1 Nếu miếng da để thử là da nguyên con, thì lấy mẫu thử theo quy trình chuẩn trong TCVN 7117 (ISO 2418) và nghiền da theo quy định của TCVN 7126 (ISO 4044). Nếu không thể lấy mẫu theo quy định của TCVN 7117 (ISO 2418) (ví dụ trong trường hợp da được lấy từ các sản phẩm đã hoàn thiện như giày, quần áo), thì chi tiết về việc lấy mẫu phải được nêu trong báo cáo thử nghiệm.

6.2 Nghiền mẫu da theo TCVN 7126 (ISO 4044). Làm khô trước ít nhất 12 h các phần thử ướt (độ ẩm lớn hơn 30 %) ở nhiệt độ không quá $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nên lựa chọn nhiệt độ làm khô vì phải tính đến ảnh hưởng của nhiệt độ cao đến bản chất chất phân tích.

6.3 Sử dụng cân phân tích (5.3) để cân 2 g mẫu da nghiền, chính xác đến 0,001g và cho vào bình nón cổ rộng 250 ml (5.8).

6.4 Xác định hàm lượng chất dễ bay hơi theo ISO 4684. Có thể sử dụng mẫu da đã nghiền tương tự để chiết trong 7.2.

7 Cách tiến hành

7.1 Chuẩn bị dung dịch axit mỗ hôi nhân tạo theo Điều 4 của TCVN 7835-E04:2010 (ISO 105-E04:2008),

Dung dịch này phải được pha chế mới mỗi ngày, mỗi lít chứa:

— 0,5 g L-histidin monohydroclorua monohydrat (4.3);

- 5 g natri clorua (4.4);
- 2,2 g natri đihydro octophosphat đihydrat (4.5).

Điều chỉnh dung dịch đến pH 5,5 ($\pm 0,1$) bằng dung dịch natri hydroxit 0,1 mol/l.

7.2 Chiết mẫu da

Dùng pipet lấy 100 ml dung dịch axit mỗ hôi nhân tạo (7.1) cho vào 2 g mẫu da nghiền đã được cân chính xác (xem 6.3) trong bình nón (5.8), lắc nhẹ bình trong bể cách thủy (5.10) trong 4 h \pm 5 min ở nhiệt độ $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Lọc dung dịch chiết bằng giấy lọc (5.6), sau đó lọc qua màng lọc (5.5).

Đối với phép đo trực tiếp các nguyên tố, lấy một lượng dung dịch chiết phù hợp để phân tích và cho thêm 5 % (theo thể tích) axit nitric (4.2). Tính toán phần thêm này trong hệ số pha loãng.

Để kiểm tra tạp chất, cần phải thực hiện quy trình làm mẫu trắng. Cho một lượng axit mỗ hôi vào bình chứa mẫu và xử lý như đối với mẫu, bao gồm toàn bộ các quy trình phân tích.

Phải thực hiện chính xác các điều kiện chiết ở trên. Bất kỳ sai khác nào đều dẫn đến kết quả sai.

7.3 Hóa mẫu dung dịch chiết

Nếu dung dịch không trong sau khi lọc và axit hóa, phải thực hiện quy trình vô cơ hóa mẫu dưới đây:

Đối với kim loại cần xác định, sau khi lọc, lấy 25 ml dung dịch lọc để vô cơ hóa mẫu, sau đó thực hiện quy trình được mô tả trong Điều 6 của TCVN 9556-2:2013 (ISO 17072-2:2011). Ngoài ra, sau khi vô cơ hóa mẫu, phải điều chỉnh thể tích cuối của dung dịch phân tích đến 25 ml. Mặt khác, phải xem xét đến việc pha loãng.

CHÚ THÍCH Phụ thuộc vào mức nguyên tố được yêu cầu, có thể phải sử dụng bộ phát hydrua để xác định As, Sb, Sn, Se và Hg. Trong trường hợp này, sử dụng phần dung dịch chiết đã được lọc (chưa axit hóa) theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Có thể sẽ sử dụng SFA để xác định thủy ngân (Hg).

7.4 Phân tích bằng ICP, AAS và SFA

Để hiệu chuẩn, chuẩn bị ít nhất bốn dung dịch đối chứng chuẩn và hiệu chuẩn mẫu trắng.

7.4.1 ICP

Có thể phân tích trực tiếp dung dịch thu được trong 7.2, miễn là dung dịch này có nồng độ kim loại được phân tích nằm trong các giới hạn hiệu chuẩn. Mặt khác, cần pha loãng dung dịch phù hợp.

Chuẩn bị các dung dịch đối chứng chuẩn của các kim loại được yêu cầu theo TCVN 6665 (ISO 11885), sử dụng dung dịch mỗ hôi thay cho nước.

TCVN 9556-1:2013

7.4.1.1 ICP/OES hoặc ICP/AES

Cài đặt ICP/OES (hoặc ICP/AES) (5.11) theo hướng dẫn của nhà sản xuất và nên cài đặt theo hướng dẫn trong TCVN 6665 (ISO 11885).

Chuẩn bị các dung dịch đối chứng chuẩn của các kim loại được yêu cầu theo TCVN 6665 (ISO 11885), sử dụng dung dịch mồ hôi thay cho nước. Phân tích dung dịch thu được trong 7.2 không pha loãng hoặc pha loãng phù hợp, so với các dung dịch kim loại đối chứng với nồng độ đã biết, sử dụng ICP/OES (5.11) tại bước sóng đặc trưng của mỗi nguyên tố.

7.4.1.2 ICP/MS

Cài đặt ICP/MS (5.13) theo hướng dẫn của nhà sản xuất và nên cài đặt theo ISO 17294-2.

Phân tích dung dịch thu được trong 7.2 không pha loãng hoặc pha loãng phù hợp so với dung dịch đối chứng chuẩn của các kim loại có nồng độ đã biết sử dụng ICP/MS (5.13) tại khối lượng ion đặc trưng của mỗi nguyên tố.

7.4.2 AAS

Vô cơ hóa mẫu dung dịch chiết đã được lọc theo 7.3.

Chuẩn bị máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (5.12) theo hướng dẫn của nhà sản xuất và cài đặt theo ISO 15586

7.4.3 Phân tích bằng kỹ thuật SFA

Có thể sử dụng kỹ thuật SFA để phân tích thủy ngân. Nếu sử dụng kỹ thuật này, thì sau đó phải thực hiện quy trình được mô tả trong TCVN 7724 (ISO 17852).

8 Tính toán và biểu thị kết quả

Biểu thị kết quả bằng phần khối lượng (hàm lượng) của kim loại được phân tích, được tính toán dựa trên khối lượng mẫu da khô, tính bằng miligam trên kilôgam (mg/kg) như sau

$$w_x = \frac{w_{x,i}}{m} \times V_1 \times F_d$$

trong đó

w_x

là phần khối lượng của kim loại được chiết từ mẫu da, được tính bằng miligam trên kilôgam (mg/kg) sản phẩm phân tích, và được làm tròn đến số thập phân gần nhất;

$w_{x,i}$

là nồng độ của kim loại cần biết được thiết bị phát hiện, tính bằng miligam trên lít (mg/l);

m

là khối lượng mẫu khô, được tính theo ISO 4684, tính bằng gam (g);

V_1 là thể tích của dung dịch axit mờ hôi nhân tạo dùng để chiết, tính bằng mililit (ml);

V_2 là

V_3 là hệ số pha loãng cuối cùng được suy ra từ quy trình vô cơ hóa mẫu hoặc axit hóa.

Nếu có yêu cầu, có thể báo cáo kết quả dựa trên khối lượng mẫu da khô, đã được loại chất béo. Chi tiết phải được ghi trong báo cáo thử nghiệm.

9 Báo cáo thử nghiệm

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

- a) viện dẫn tiêu chuẩn này, ví dụ "TCVN 9556-1:2013 (ISO 17072-1:2011)";
- b) mô tả mẫu da được thử;
- c) kết quả xác định;
- d) kết quả thu được đối với lượng kim loại chiết được, tính bằng miligam trên kilôgam (mg/kg);
- e) chi tiết của bất kỳ sai khác nào so với phương pháp thử chuẩn này.

Phụ lục A

(tham khảo)

Kết quả thử nghiệm liên phòng thí nghiệm

Bảng A.1 – Phép thử chỉ liên phòng thí nghiệm: Đánh giá thống kê kết quả

Thông số	TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994)	TCVN 6910-5:2002 (ISO 5725-5:1998)
Số phòng thí nghiệm được chọn	5	7
Giá trị trung bình toàn phần	0,56	0,62
Độ lệch chuẩn lặp lại	0,029	0,050
Độ lệch chuẩn lặp lại tương đối	5,22	8,13
Độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm	0,566	
Độ lệch chuẩn tái lập	0,567	0,505
Độ lệch chuẩn tái lập tương đối	101,23	81,89
Hệ số lặp lại	0,083	0,142
Hệ số tái lập	1,604	1,429

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), 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.
 - [2] TCVN 6910-5:2002 (ISO 5725-5:1998), Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 5: Các phương pháp khác xác định độ đúng và độ chụm của phương pháp đo tiêu chuẩn.
-