

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 11544:2016

ISO 14088:2012

Xuất bản lần 1

**DA - PHÉP THỬ HÓA - PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG
TÁC NHÂN THUỘC BẰNG PHƯƠNG PHÁP LỌC**

Leather - Chemical tests - Quantitative analysis of tanning agents by filter method

HÀ NỘI - 2016

Lời nói đầu

TCVN 11544:2016 hoàn toàn tương đương với ISO 14088:2012.

TCVN 11544:2016 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 120 Sản phẩm da biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Da - Phép thử hóa -

Phân tích định lượng tác nhân thuộc bằng phương pháp lọc

Leather - Chemical tests -

Quantitative analysis of tanning agents by filter method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp thử để xác định các tác nhân thuộc da bằng phương pháp lọc các sản phẩm thuộc thảo mộc và tổng hợp.

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 4851:1999 (ISO 3696:1987), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*

3 Nguyên tắc

Phân tích gián tiếp khối lượng tác nhân thuộc tự nhiên và tổng hợp thông qua việc cố định hợp chất hấp thụ trên bột da thuộc ít crom.

4 Thuốc thử

4.1 Nước cất, được chuẩn bị mới theo TCVN 4851:1999 (ISO 3696:1987) (nước sử dụng để phân tích trong phòng thí nghiệm, Loại 3).

Giá trị pH của nước phải trong khoảng 5 đến 6. Khi sử dụng metyl đỏ, nước không chuyển màu đỏ. Cặn sau khi làm bay hơi 100 ml không được ít hơn 1 mg.

4.2 Bột da¹, chứa không quá 0,5 % crom oxit và độ ẩm không quá 13 %.

Giá trị trắng của bột da phải được tính theo Phụ lục B.

¹ Xem phụ lục C.

4.3 Dung dịch gelatin, gồm 1 g gelatin và 10 g natri clorua, làm đầy đến 100 ml bằng nước cất, điều chỉnh pH = 4,7.

5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ bằng thủy tinh phải bền với ảnh hưởng của nước cất. Bình và ống phải là Loại A.

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

5.1 Bình hút ẩm, có nắp kín khí và chứa silica gel màu cam.

5.2 Đĩa làm bay hơi, phù hợp để nước bay hơi chậm.

Đĩa phải thấp, đáy phẳng và có đường kính từ 7 cm đến 8,5 cm.

Sử dụng đĩa bạc. Nếu không có sẵn, tốt nhất sử dụng đĩa bằng thép không gỉ, nếu cần thiết, đĩa bằng gốm hoặc thủy tinh.

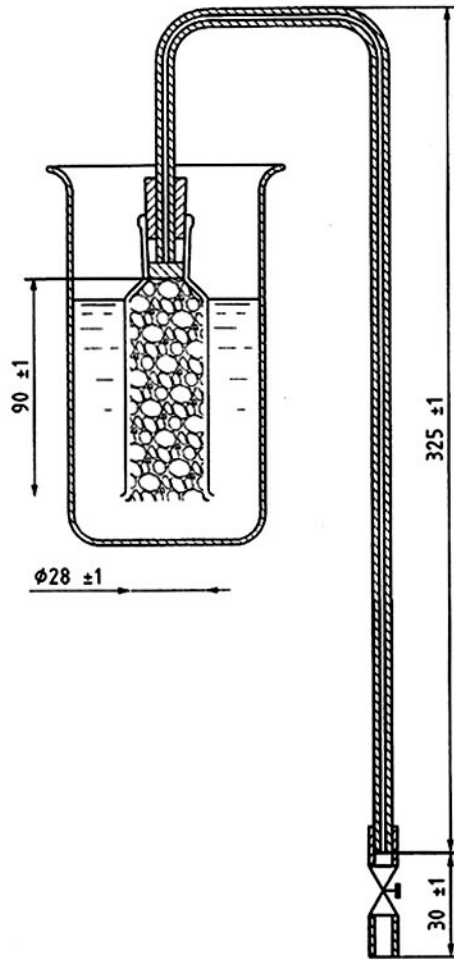
5.3 Bể cách thủy

5.4 Tủ sấy khô, có thể duy trì nhiệt trong khoảng $(102 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

5.5 Cân phân tích, độ chính xác đến 0,2 mg tại tải trọng 200 g.

5.6 Cân kỹ thuật, độ chính xác 0,1 g tại tải trọng 1 000 g.

5.7 Ống nạp Procter (xem Hình 1), bao gồm ống bằng thủy tinh hình trụ (chiều dài của phần hình trụ: $90 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$; đường kính trong của phần hình trụ: $28 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$). Nút cao su có đục lỗ được lắp vào trong đầu hẹp của ống nạp. Ống thủy tinh mao quản (đường kính trong 1,5 mm) có hai góc uốn vuông góc được lắp vào lỗ trong nút cao su như minh họa trong Hình 1. Đầu phần ngắn nhất có thể lắp vừa khít với đáy của nút cao su.

**Hình 1 – Ống nạp Procter**

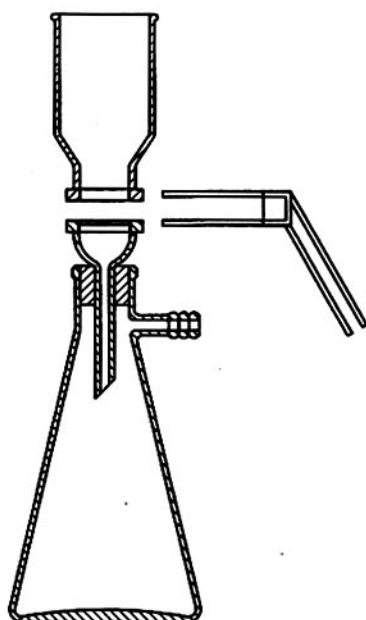
5.8 Ống polyetylen, ống phải có kích cỡ lắp vừa vào ống thủy tinh mao quản của ống nạp.

5.9 Kẹp Hoffman

5.10 Bình định mức 1 000 ml.

5.11 Pipet 50 ml

5.12 Hệ thống phễu lọc chân không (ví dụ Hình 2).



Hình 2 – Hệ thống lọc chân không

5.13 Phễu lọc màng xelulo axetat, cỡ lỗ 0,45 μm và 3 μm .

5.14 Ống đong 50 ml và 100 ml.

6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Mẫu phải đủ, đại diện cho tác nhân thuộc để phân tích; mẫu phải được trộn kỹ.

Nếu các mảnh to nhỏ không đều, thì phải nghiền bằng tay hoặc cơ học để đồng nhất kích cỡ các hạt. Kích cỡ hạt không được nhỏ hơn 300 μm để tránh tắc trong ống nạp Procter.

7 Phân tích bằng thiết bị

7.1 Chuẩn bị dung dịch phân tích

7.1.1 Tác nhân thuộc tự nhiên dạng bột/rắn

Cân một lượng thích hợp (xem Bảng A.1) tác nhân thuộc tanin thảo mộc trên cân phân tích (5.5). Thêm vào 800 ml nước cất nóng (60 °C đến 80 °C) vào bình định mức 1 000 ml (5.10). Lắc bình để tác nhân thuộc tan hoàn toàn. Có thể còn cặn nếu có chất không tan trong mẫu. Để hỗn hợp nguội trong bể cách thủy tại (20 \pm 2) °C và cho thêm nước cất (4.1) đến vạch định mức.

Mục đích của việc tiến hành này là thu được dung dịch phân tích có chứa từ 3,75g đến 4,25 g chất được hấp thụ bởi bột da. Nếu hàm lượng thuốc trong dung dịch không nằm trong giới hạn này, làm lại phép phân tích với lượng mẫu phù hợp.

7.1.2 Tác nhân thuộc thảo mộc dạng lỏng

Cân tác nhân thuộc trên cân phân tích (5.5), tính hàm lượng phần trăm ở dạng khô. Cho vào bình định mức 1 000 ml (5.10) có chứa 800 ml nước cất nóng (60 °C đến 80 °C). Lắc bình để tác nhân thuộc tan hoàn toàn. Có thể còn cặn nếu có chất không tan trong mẫu. Để hỗn hợp nguội trong bể cách thủy tại (20 ± 2) °C và cho thêm nước cất (4.1) đến vạch định mức.

Mục đích của việc tiến hành này là thu được dung dịch phân tích có chứa từ 3,75 g đến 4,25 g chất được hấp thụ bởi bột da. Nếu hàm lượng thuốc trong dung dịch không nằm trong giới hạn này, làm lại phép phân tích với lượng mẫu phù hợp.

7.1.3 Tác nhân thuộc tổng hợp dạng bột

Cân khoảng (4 ± 0,1) g tác nhân thuộc trên cân phân tích (5.5). Cho vào bình định mức 1 000 ml có chứa 800 ml nước cất nóng (40 °C đến 50 °C). Lắc bình để tác nhân thuộc tan hoàn toàn. Có thể còn cặn nếu chứa chất không tan trong mẫu. Để hỗn hợp nguội trong bể cách thủy tại (20 ± 2) °C và cho thêm nước cất (4.1) đến vạch định mức.

Trong trường hợp tác nhân thuộc bị "rỗ" (xem 7.3), làm lại phép phân tích sử dụng khối lượng mẫu ít hơn. Ghi lại sai khác này trong báo cáo thử nghiệm.

7.1.4 Tác nhân thuộc tổng hợp dạng lỏng

Cân khoảng (8 ± 0,1) g tác nhân thuộc bằng cân phân tích (5.5). Cho vào bình định mức 1 000 ml có chứa 800 ml nước cất nóng (40 °C đến 50 °C). Lắc bình để tác nhân thuộc tan hoàn toàn. Có thể còn cặn nếu chứa chất không tan trong mẫu. Để hỗn hợp nguội trong bể cách thủy tại (20 ± 2) °C và cho thêm nước cất (4.1) đến vạch định mức.

Trong trường hợp tác nhân thuộc bị "rỗ" (xem 7.3), lặp lại phép phân tích sử dụng khối lượng nhỏ hơn. Ghi lại sai khác này trong báo cáo thử nghiệm.

7.1.5 Tác nhân thuộc thảo mộc dạng bột được chiết từ dung môi hữu cơ

Cân khoảng (4 ± 0,1) g tác nhân thuộc bằng cân phân tích (5.5). Cho vào bình định mức 1 000 ml (5.10) có chứa 800 ml nước cất nóng (40 °C đến 50 °C). Lắc bình để tác nhân thuộc tan hoàn toàn. Có thể còn cặn nếu chứa chất không tan trong mẫu. Để hỗn hợp nguội trong bể cách thủy tại (20 ± 2) °C và cho thêm nước cất (4.1) đến vạch định mức.

Chọn khối lượng theo đặc trưng về chất lượng của phần chiết mong muốn. Nồng độ cuối cùng của dung dịch phân tích phải chứa khoảng 4 g chất thuốc trong một lít dung dịch.

7.2 Chuẩn bị ống nạp

Đặt lớp bông cotton lên đỉnh ống nạp để ngăn bột da xâm nhập vào trong ống mao quản.

Đặt nút cao su có gắn ống mao quản bằng thủy tinh vào trong ống nạp.

Cân 7,0 g bột da (4.2) bằng cân kỹ thuật (5.6) và cho đều trên ống nạp, ấn xuống, lên đầu vành.

Kiểm tra xem bột da có được đưa xuống hết không để đảm bảo bột được thuộc đủ.

Sử dụng kẹp Hoffman (5.9) để đưa ống polyetylen vào ống mao quản thủy tinh.

7.3 Dung dịch phân tích không thuộc (xác định tác nhân không thuộc)

Đặt ống nạp có chứa bột da vào trong cốc có mỏ có dung tích phù hợp. Cho vào cốc có mỏ dung dịch phân tích chưa được lọc đến cổ ống nạp. Khi bột da thấm ướt hoàn toàn, hút lên đầu dài của ống mao quản để tạo vết lõm nhẹ và bắt đầu truyền dung dịch.

Sử dụng kẹp Hoffman (5.9) để điều chỉnh dòng dung dịch sao cho chảy nhỏ giọt khoảng 8 đến 10 giọt dung dịch trên phút. Dung dịch thu được phải trong suốt.

Thu khoảng 90 ml trong (120 ± 10) min.

30 ml dịch lọc đầu tiên phải được thu vào trong ống đong bằng thủy tinh 50 ml (5.14) và loại bỏ.

60 ml tiếp theo phải được thu vào trong ống đong khô hoàn toàn 100 ml (5.14) để xác định các tác nhân không thuộc. Để kiểm soát vết "rỗ" trên tác nhân không thuộc, sử dụng 5 ml dung dịch thu được và thêm vào 0,5 ml dung dịch gelatin (4.3). pH của dung dịch thu được không được nhỏ hơn 5. Nếu cần thiết, cho thêm vài giọt axit fomic để làm giảm pH. Chất kết tủa trắng biểu thị bị rỗ. Trong trường hợp này, làm lại phép phân tích với lượng mẫu ít hơn.

Nhiệt độ dung dịch không được thấp hơn 18 °C và không lớn hơn 20 °C.

Sử dụng pipet (5.11) để chuyển 50 ml dung dịch lọc vào đĩa bạc đã được làm khô và cân trước (5.2).

Đặt đĩa (5.2) vào trong tủ sấy (5.4) tại nhiệt độ (102 ± 2) °C cho đến khi đạt khối lượng không đổi (khoảng 18 h \pm 2 h).

Đặt đĩa (5.2) trong silica gel được làm khô (5.1) và cân sau 15 min bằng cân phân tích (5.5).

7.4 Xác định hợp chất tan

Để lọc dung dịch phân tích, sử dụng hệ thống lọc (5.12) được biểu thị trong Hình 2.

Sử dụng màng lọc xelulo axetat cỡ lỗ 0,45 μ m (5.13).

Nếu việc lọc khó khăn, lọc trước qua màng lọc cỡ lỗ 3,0 μ m và sau đó đưa dung dịch đã lọc sơ bộ này lọc qua màng lọc cỡ lỗ 0,45 μ m.

Nếu không lọc được, phải ly tâm dung dịch.

Thu lại khoảng 100 ml dung dịch lọc.

Sử dụng pipet (5.11) để chuyển 50 ml dung dịch lọc vào đĩa bạc khô và được cân trước (5.2).

Đặt đĩa vào bể cách thủy (5.3) và để đến khi bay hơi hoàn toàn.

Đặt đĩa (5.2) vào trong tủ sấy (5.4) tại nhiệt độ (102 ± 2) °C cho đến khi đạt khối lượng không đổi khoảng (18 ± 2) h.

Đặt đĩa (5.2) lên chất hút ẩm silica gel và cân sau 15 min bằng cân phân tích (5.5).

7.5 Xác định tổng lượng chất rắn

Hiệu chuẩn đĩa bạc (5.2) trong tủ sấy (5.4) tại nhiệt độ (102 ± 2) °C và sau đó để nguội trên chất hút ẩm (5.1) khoảng 15 min, để đến nhiệt độ phòng.

Cân đĩa (5.2) bằng cân phân tích (5.5).

Cho khoảng 3 g đến 5 g mẫu vào đĩa.

Đặt đĩa (5.2) vào trong tủ sấy (5.4) tại nhiệt độ (102 ± 2) °C đến khi đạt khối lượng không đổi (khoảng (18 ± 2) h). Việc gia nhiệt không được có thông khí.

Đặt đĩa (5.2) trên chất hút ẩm silica gel (5.1) và sau 15 min cân bằng cân phân tích (5.5).

8 Tính toán và biểu thị kết quả

Tính hàm lượng thuộc của chất khô (S_{t0}) (% tổng chất rắn), tính bằng phần trăm theo công thức (1).

$$S_{t0} = \frac{m_1 \times 100}{m_{p0}} \quad (1)$$

trong đó

S_{t0} là hàm lượng phần trăm của chất khô (% tổng chất rắn), tính bằng phần trăm (%);

m_1 là cặn khô được xác định trong 7.5, tính bằng gam (g);

m_{p0} là khối lượng sản phẩm (7.5), tính bằng gam (g).

Tính phần trăm chất rắn hòa tan (S_{S0}), theo công thức (2).

$$S_{S0} = \frac{m_2 \times 20 \times 100}{m_{p1}} \quad (2)$$

Trong đó

S_{S0} là hàm lượng phần trăm của chất rắn hòa tan, tính bằng phần trăm (%);

m_2 là cặn khô của 50 ml dung dịch lọc, tính bằng gam (g);

m_{p1} là khối lượng ban đầu của sản phẩm (dung dịch phân tích), tính bằng gam (g).

Tính phần trăm chất rắn không thuộc (S_{nt}), theo công thức (3).

$$S_{nt} = \frac{m_3 \times 20 \times 100}{m_{p1}} \quad (3)$$

trong đó

S_{nt} là phần trăm của chất rắn không thuộc, tính bằng phần trăm (%);

m_3 là cặn khô của dung dịch tác nhân không thuộc, được trừ từ giá trị trắng², tính bằng gam (g);

m_{p1} là khối lượng ban đầu của sản phẩm (dung dịch phân tích), tính bằng gam (g).

Tính phần trăm tác nhân thuộc (T) theo Công thức (4).

$$T = S_{S0} - S_{nt} \quad (4)$$

Tính phần trăm chất không tan (I_M) theo Công thức (5)

$$I_M = S_{t0} - S_{S0} \quad (5)$$

Tính phần trăm nước (W) theo Công thức (6).

$$W = 100 - S_{t0} \quad (6)$$

Tính tỉ lệ tác nhân thuộc và tác nhân không thuộc (R) theo Công thức (7).

$$R = \frac{T}{S_{nt}} \quad (7)$$

Nếu không chắc chắn nguyên nhân tác động thuộc của sản phẩm, có thể tránh việc sử dụng tác nhân thuộc trong báo cáo thử nghiệm bằng cách thay thế "% tác nhân thuộc" bằng "% chất được hấp thụ bởi bột da".

9 Báo cáo thử nghiệm

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

- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- nguồn gốc và lô bột da;
- sai khác bất kỳ so với qui trình phân tích;
- hàm lượng phần trăm của chất khô (S_{t0}) (% tổng chất rắn) chính xác đến 0,1 %;
- chất rắn tan (S_{S0}) tính bằng phần trăm (%) chính xác đến 0,1 %;
- chất rắn không thuộc (S_{nt}), tính bằng phần trăm (%), chính xác đến 0,1 %;
- tác nhân thuộc (T), tính bằng phần trăm (%), chính xác đến 0,1 %;
- chất không tan (I_M), tính bằng phần trăm (%), chính xác đến 0,1 %;
- nước (W), tính bằng phần trăm (%), chính xác đến 0,1 %;
- tỉ lệ tác nhân thuộc và tác nhân không thuộc (R).

² Nếu sử dụng bột da được chứng nhận, trừ giá trị trắng trên giấy chứng nhận được cung cấp theo lô hàng. Nếu bột được cung cấp bởi nhà cung cấp khác hoặc không được chứng nhận, cần phải tính toán giá trị trắng theo phương pháp trong Phụ lục B.

Phụ lục A

(tham khảo)

Giá trị tương đương của tác nhân chiết tanin thảo mộc dạng bột/rắn để cân**Bảng A.1 - Khối lượng tương đương của tác nhân chiết tanin thảo mộc dạng bột/rắn**

Tác nhân thuộc	Khối lượng tương đương
%	g
50	8,0
55	7,3
60	6,6
65	6,1
70	5,7
75	5,3
80	5,0
90	4,2

Phụ lục B

(qui định)

Xác định giá trị trắng của bột da

Đặt ống nạp có chứa bột da vào cốc có mỏ với dung tích phù hợp. Đổ đầy nước vào cốc đến cổ ống nạp.

Khi bột da được thấm ướt hoàn toàn, hút lên đầu dài của ống mao quản để tạo vết lõm nhẹ và bắt đầu truyền dung dịch.

Sử dụng kẹp Hofman (5.9) để điều chỉnh dòng dung dịch sao cho nhỏ giọt khoảng 8 đến 10 giọt trên phút.

Thu khoảng 90 ml trong (120 ± 10) min.

Thu 30 ml dung dịch lọc đầu tiên vào trong ống đong bằng thủy tinh 50 ml (5.14) và loại bỏ.

Thu 60 ml tiếp theo vào ống đong khô hoàn toàn 100 ml (5.14) để xác định giá trị trắng.

Nhiệt độ nước cất không được thấp hơn $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ và không lớn hơn $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sử dụng pipet (5.11) để chuyển 50 ml dung dịch lọc vào đĩa bạc đã được làm khô và cân trước (5.2).

Đặt đĩa vào trong bể cách thủy và để đến khi bay hơi hoàn.

Cho đĩa vào tủ sấy tại nhiệt độ $(102 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ cho đến khi đạt khối lượng không đổi (khoảng $18\text{ h} \pm 2\text{ h}$).

Để xác định giá trị trắng, phải lặp lại qui trình ít nhất 5 lần đối với mỗi lô hàng.

Tính giá trị trung bình các giá trị nhận được. Kết quả là "giá trị trắng".

Phụ lục C

(tham khảo)

Nguồn cung cấp bột da

Bột da được chứng nhận đối với việc phân tích các chất được giải phóng bởi bột da khi tiếp xúc với nước cất (giá trị trắng), có thể mua được từ:

- FILK, Meiissner Ring 1-5, 09599. Freiberg, Germany. www.filkfreiberg.de
 - AIICA, Pla de la Massa, s/n. 08700 Igualada, Spaon. www.aiica.com
 - BLC Leathe Technology Centre Ltd. Kinds Park Road. Moulton Park. Northampton NN3 6JD. UK. www.bicleathertech.com
-