

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 11618:2016

ISO 11480:1997

Xuất bản lần 1

**BỘT GIẤY, GIẤY VÀ CÁC TÔNG -
XÁC ĐỊNH CLO TỔNG SỐ VÀ CLO LIÊN KẾT HỮU CƠ**

Pulp, paper and board - Determination of total chlorine and organically bound chlorine

HÀ NỘI - 2016

Lời nói đầu

TCVN 11618:2016 hoàn toàn tương đương với ISO 11480:1997.

ISO 11480:1997 đã được rà soát và phê duyệt lại vào năm 2015 với bố cục và nội dung không thay đổi.

TCVN 11618:2016 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.

Bột giấy, giấy và các tông -

Xác định clo tổng số và clo liên kết hữu cơ

Pulp, paper and board -

Determination of total chlorine and organically bound chlorine

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định lượng clo tổng số và clo liên kết hữu cơ của bột giấy, giấy và các tông. Tiêu chuẩn này áp dụng cho tất cả các loại bột giấy, giấy và các tông. Giới hạn dưới của phép xác định là khoảng 20 mg/kg.

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 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 1867:2010 (ISO 287:2009), *Giấy và các tông - Xác định độ ẩm - Phương pháp sấy khô*.

TCVN 3649:2007 (ISO 186:1994), *Giấy và các tông - Lấy mẫu để xác định chất lượng trung bình*.

TCVN 4407 (ISO 638), *Giấy, cát tông và bột giấy - Xác định hàm lượng chất khô - Phương pháp sấy khô*.

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

3.1

Clo tổng số (total chlorine)

Tổng lượng clo nguyên tố có mặt.

3.2

Clo liên kết hữu cơ (organically bound chlorine)

Lượng clo liên kết hữu cơ có mặt.

4 Nguyên tắc

Xác định hàm lượng clo của mẫu bằng cách đốt cháy trong các điều kiện được kiểm soát trong một ống thạch anh ở nhiệt độ cao. Khí đốt được nạp thông qua dung dịch chất điện phân, ở đó tất cả clo chuyển thành hydro clorua, được hấp thụ và xác định bằng phương pháp vi điện lượng kế. Để xác định hàm lượng clo liên kết hữu cơ, các hợp chất clo vô cơ được chiết bằng axit nitric trước khi đốt cháy.

CHÚ THÍCH

- 1 Nếu không có yêu cầu xác định clo liên kết hữu cơ, bỏ qua bước chiết với axit nitric.
- 2 Sự có mặt của brom ở dạng bất kỳ nào cũng sẽ làm nhiễu và gây ra sai số dương. Chi tiết xem Điều 16.

5 Hóa chất và thuốc thử

Tất cả hóa chất sử dụng phải là loại dùng cho phân tích. Nước sử dụng để chuẩn bị các dung dịch, hoặc sử dụng trong cách tiến hành phải là nước cất có độ tinh khiết cao hoặc tương đương. Mẫu trắng cao (xem Điều 11) có thể do nước không tinh khiết. Sau đó có thể làm sạch nước bằng cách xử lý với than hoạt tính (5.4).

5.1 Dung dịch axit nitric, dung dịch gốc. Hòa tan 17 g natri nitrat (NaNO_3) trong nước cất. Bổ sung 1,4 ml axit nitric (HNO_3) khối lượng riêng 1,40 g/ml và pha loãng đến 1 lít bằng nước cất. (Dung dịch này chỉ yêu cầu cho phép xác định clo liên kết hữu cơ).

5.2 Dung dịch axit nitric, dung dịch làm việc. Pha loãng 50 ml dung dịch gốc (5.1) đến 1 lít bằng nước cất. (Dung dịch này chỉ yêu cầu cho phép xác định clo liên kết hữu cơ).

5.3 Axit sunphuric (H_2SO_4), khối lượng riêng 1,84 g/ml.

5.4 Than hoạt tính, để hấp phụ vật liệu hữu cơ tan trong nước khi xác định lượng clo liên kết hữu cơ (Các bon phù hợp được cung cấp bởi nhà sản xuất thiết bị đốt).

5.5 Dung dịch điện phân, để sử dụng trong vi điện lượng kế. Pha loãng 75 ml axit axetic băng (98 %) (CH_3COOH) đến 100 ml bằng nước.

CHÚ THÍCH Việc bổ sung natri perclorat (NaClO_4) và axit sulfamic ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) vào dung dịch hấp thụ được một số nhà sản xuất vi điện lượng kế khuyến cáo và việc bổ sung này không bắt buộc.

Một nhà sản xuất khuyến cáo chuẩn bị dung dịch bằng cách hòa tan 1,35 g natri axetat (NaCH_3COO) vào 850 ml axit axetic băng và pha loãng đến 1000 ml bằng nước.

5.6 Axit clohydric, $c(\text{HCl}) = 0,0100 \text{ mol/l}$.

5.7 Dung dịch đối chứng axit 2-clobenzoic. Hòa tan 110,3 mg $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ vào nước cất và pha loãng đến 100 ml trong bình định mức. Dung dịch này chứa 250 mg clo liên kết hữu cơ trong một lít. Pha loãng dung dịch theo yêu cầu trước khi sử dụng.

5.8 Khí nén. Yêu cầu phải có khí oxy để đốt cháy. Các khí khác cũng có thể được yêu cầu để kiểm soát quá trình đốt. Quan trọng là tất cả các khí này phải không có clo và brom ở bất kỳ dạng nào.

CHÚ THÍCH Đã có báo cáo về việc sử dụng dung môi clo hóa để làm sạch dụng cụ chứa khí.

6 Cảnh báo

Hợp chất clo tồn tại một lượng nhỏ ở mọi nơi, trong các hóa chất, trên các bề mặt thiết bị, trên da và trong không khí ở phòng thí nghiệm. Do vậy, tất cả các phép đo phải được thực hiện sao cho tránh được sự nhiễm bẩn mẫu và dung dịch. Đặc biệt, nguy cơ nhiễm bẩn từ không khí trong phòng thí nghiệm phải được giám sát. Sự nhiễm bẩn này có thể đến từ các hóa chất (dung môi) được lưu giữ trong phòng thử nghiệm cũng như từ các nguồn bên ngoài, ví dụ tại phân xưởng tẩy trắng.

Làm sạch tất cả các thiết bị trước khi sử dụng bằng axit nitric loãng và tráng bằng nước tinh khiết.

7 Thiết bị, dụng cụ

Điều 7.1 đến 7.4 được yêu cầu chỉ khi xác định clo hữu cơ. Điều 7.7 được yêu cầu chỉ khi xác định clo tổng số.

7.1 Bình tam giác, dung tích 250 ml, làm bằng thủy tinh bền hóa học, có nút thủy tinh mài tiêu chuẩn hoặc nắp xoắn PTFE.

7.2 Máy lắc sử dụng cho các bình (7.1) tạo chuyển động vòng tròn cho các chất chứa bên trong bình. Tốc độ của máy phải điều chỉnh được sao cho các chất bên trong chuyển động mà không chạm vào nắp bình.

7.3 Dụng cụ lọc, dùng để lọc chân không trên phễu có đường kính 25 mm.

7.4 Màng lọc, polycarbonat, kích thước lỗ danh nghĩa 0,4 μm , có đường kính phù hợp để đặt vừa vào trong dụng cụ lọc (7.3) và có hàm lượng clo tối đa là 0,5 μg .

Tương tự, có thể sử dụng cốc lọc được thiết kế đặc biệt với màng lọc bằng thủy tinh bền nhiệt hoặc vật liệu gốm.

CHÚ THÍCH Nếu thu được giá trị thử trắng cao (11), nguyên nhân có thể do phễu lọc bị nhiễm bẩn. Phễu phải được rửa trước khi sử dụng với dung dịch gốc (5.1) và sau đó với nước.

7.5 Thiết bị đốt, gồm một ống thạch anh nối với một ngăn để chuẩn độ vi điện lượng kế (7.6). Lò đốt đa vùng có thể đốt nóng phần giữa của ống đến ít nhất 950 °C và thường là 1000 °C. Một thuyền bằng thạch anh hoặc vật liệu bền nhiệt khác lắp được vừa vào ống. Thuyền có thể di chuyển được từ đầu lạnh đến vùng nóng của ống. Ống phải đủ rộng để vừa với thuyền có chứa màng lọc (7.4). Thiết bị này phải có một nguồn cấp oxy và một số bộ phận để duy trì dòng oxy không đổi đi qua ống. Dòng oxy có thể được pha loãng với khí trơ, như argon hoặc nitơ. Các khí đốt được đưa vào qua ngăn vi điện lượng để chuẩn độ liên tục ion clorua.

Nếu cần, có thể đặt thêm bộ phận rửa được gia nhiệt có chứa axit sunphuric (5.3) ở giữa đầu ra của ống đốt và ngăn để làm sạch và làm khô dòng khí.

7.6 Vi điện lượng kế, có khả năng xác định 2 μg ion clorua với hệ số biến thiên nhỏ hơn 10 %, được tính toán từ các phép xác định lặp lại của ion clorua.

7.7 Cốc đựng mẫu, dung tích khoảng 1 ml, làm bằng thạch anh hoặc vật liệu chịu nhiệt, được thiết kế để vừa vào trong thuyền mẫu. Không bắt buộc phải sử dụng các cốc này.

8 Xử lý sơ bộ mẫu

Bảo quản mẫu trong túi kín bằng polyetylen hoặc gói bằng màng nhôm để tránh tiếp xúc với không khí xung quanh. Sử dụng găng tay bảo vệ khi thao tác với mẫu. Kiểm tra để đảm bảo không có vật liệu chứa clo có thể chuyển từ găng tay sang mẫu.

Đề bột giấy ướt khô gió ở nhiệt độ không quá 40 °C. Sử dụng mẫu riêng để xác định hàm lượng chất khô như mô tả trong TCVN 4407 (ISO 638) hoặc TCVN 1867 (ISO 287), tương ứng.

Xé hoặc cắt mẫu thành các mảnh nhỏ bằng kẹp hoặc kéo. Kích cỡ của các mảnh phải phù hợp với bản chất của mẫu cũng như kích thước lò đốt.

Bóc tách mẫu bột giấy hoặc các tông dày để đảm bảo mẫu được ngâm ướt hoàn toàn trong quá trình chiết. Nếu mẫu không được ngâm ướt hoàn toàn, kết quả xác định clo liên kết hữu cơ có thể cao hơn thực tế.

Nghiền mẫu là giấy tráng phủ bề mặt hoặc giấy và các tông nhiều lớp trong máy xay nhỏ, loại Wiley hoặc máy tương tự. Không sử dụng máy này cho bất kỳ mục đích nào khác để tránh làm bẩn mẫu. Làm sạch máy cẩn thận sau mỗi lần sử dụng.

Tổng lượng mẫu cần thiết phụ thuộc vào hàm lượng clo và được giới hạn bởi kích thước của thiết bị đốt. Thường lượng mẫu yêu cầu cho mỗi lần thử từ 10 mg đến 60 mg.

Để xác định cả hai thông số, yêu cầu chuẩn bị bốn mẫu thử. Cân từng mẫu thử chính xác đến 0,1 mg. Tất cả mẫu thử phải có khối lượng gần như nhau.

Trong bốn mẫu, lấy hai mẫu để xác định clo tổng số và hai mẫu để chiết bằng dung dịch axit nitric.

CHÚ THÍCH Nếu không yêu cầu xác định clo liên kết hữu cơ, tiến hành từ Điều 10.

9 Chiết bằng dung dịch axit nitric

Chuyển hai mẫu thử vào bình tam giác 250 ml có nắp thủy tinh. Thêm 100 ml dung dịch axit nitric (5.2) và 15 mg than hoạt tính (5.4) vào từng bình. Cùng lúc đó, chuẩn bị hai bình mẫu trắng không có mẫu thử. Đậy nút bình và lắc mạnh để làm ướt hoàn toàn mẫu thử. Đặt các bình vào máy lắc và lắc ít nhất trong 1 h.

Khi phân tích giấy tráng phủ bề mặt hoặc giấy có chứa một lượng lớn chất độn cacbonat, kiểm tra để đảm bảo hỗn hợp trong bình vẫn có tính axit. Nếu không, axit hóa hỗn hợp bằng cách bổ sung dung dịch axit nitric (5.2).

Sử dụng thiết bị lọc (7.3), lọc các chất trong bình qua màng lọc polycarbonat hoặc trong cốc lọc (7.4).

Rửa bình và thành của phễu lọc với một phần nhỏ dung dịch axit nitric (5.2), tất cả khoảng 25 ml. Cuối cùng rửa với một phần nhỏ nước. Hút chân không đến khi lấy được hết chất lỏng.

CHÚ THÍCH Tránh hút một lượng lớn không khí qua phễu lọc vì có thể làm mẫu thử bị nhiễm các hợp chất halogen có trong môi trường không khí xung quanh. Mặt khác, dung dịch rửa còn lại trong phần lọc của mẫu thử có thể làm nước ngưng tụ trong ống đốt. Nước ngưng tụ trong ống đốt có thể ảnh hưởng đến việc đốt (Điều 10). Nếu phần mẫu lọc quá khô, nó có thể cháy trong vùng sấy của lò dẫn đến kết quả thấp hơn thực tế.

10 Quá trình đốt

Về nguyên tắc, cách tiến hành đối với mẫu không chiết và mẫu chiết được thực hiện như nhau. Trong thực tế, cách tiến hành đã được hiệu chỉnh để phù hợp với điều kiện của mẫu. Mẫu chiết (để xác định clo liên kết hữu cơ) ở trạng thái ướt và mẫu xác định clo tổng số thường ở trạng thái khô.

Vận hành thiết bị đốt (7.5) theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Một số loại thiết bị đốt đã có trên thị trường. Chúng khác nhau về chi tiết và cách tiến hành đã được hiệu chỉnh để phù hợp với loại thiết bị sử dụng (xem Phụ lục A).

Kiểm tra thiết bị vi điện lượng kế (7.6) bằng cách bổ sung một lượng axit clohydric (5.6) đã biết vào ngăn. Kết quả phải nằm trong khoảng 5 % giá trị lý thuyết.

Kiểm tra thiết bị thường xuyên bằng cách vận hành như đối với mẫu nhưng không sử dụng mẫu.

CHÚ THÍCH 1 Ảnh hưởng đến bộ nhớ (các giá trị đọc sai nhận được khi không có mẫu, thường sau khi chạy mẫu có hàm lượng clo cao) có thể là do ống đốt bị ăn mòn.

Nếu mẫu là tấm xơ sợi ướt trên tấm lọc polycarbonat, gấp đôi tấm xơ sợi lọc bằng kẹp rồi đặt vào trong thuyền.

Nếu mẫu khô, đặt vào cốc đựng mẫu (7.7) và đặt cốc lên trên thuyền.

CHÚ THÍCH 2 Việc sử dụng cốc đựng mẫu có thể không thực hiện được với tất cả các loại thiết bị. Cách tiến hành này có thể sẽ phải thay đổi theo yêu cầu.

Chuyển thuyền cùng với mẫu vào vùng sấy khô của lò và để nước bay hơi. Thời gian cần thiết không chỉ phụ thuộc vào lượng nước cần tách ra mà còn phụ thuộc vào thiết kế của thiết bị. Không được để nước ngưng tụ trong phần làm mát của ống đốt.

Cần phải kiểm soát quá trình đốt ở tốc độ thấp sao cho không có muối hoặc nước ngưng tụ còn lại ở trong lò. Nếu trong trường hợp có thì phải tiến hành các bước cần thiết để loại bỏ muối và nước trước khi đọc các giá trị.

Chuyển thuyền vào vùng nóng của ống. Thực hiện quá trình đốt trên bộ phận ghi của thiết bị. Đảm bảo rằng bằng cách tiến hành tương thích với thiết bị, quá trình đốt cháy mẫu được hoàn thành.

Nếu phát hiện thấy muội ra từ lò có nghĩa quá trình đốt đã không hoàn toàn và kết quả phải bị loại bỏ.

Không được để có muội trong axit sunphuric trong thiết bị rửa được gia nhiệt (7.5). Nếu quan sát thấy muội, làm sạch thiết bị, bổ sung axit sunphuric mới và lặp lại phép xác định.

11 Mẫu trắng

Cứ mỗi ngày khi mẫu thử được phân tích, kiểm tra thiết bị đốt (7.5) và vi điện lượng kế (7.6) bằng cách chạy ít nhất hai mẫu trắng theo cách tiến hành tương tự như đối với mẫu thử. Giá trị của mẫu trắng không được vượt quá 2 µg.

12 Kiểm tra

Kiểm tra thường xuyên toàn bộ cách tiến hành bằng cách chạy một mẫu đối chứng đã biết hàm lượng clo. Mẫu đối chứng tốt nhất phải cùng loại (bột giấy, giấy, các tông v.v...) với mẫu thử được phân tích.

CHÚ THÍCH Nếu không sẵn có mẫu đối chứng thì hàm lượng clo của mẫu được chọn có thể được xác định bằng phương pháp bổ sung chuẩn, sử dụng một lượng dung dịch axit clobenzoic đối chứng (5.7). Mẫu này phải được sử dụng làm mẫu đối chứng.

Kết quả của phép thử kiểm tra không được nhỏ hơn 91 % hoặc lớn hơn 110 % của giá trị được chỉ định. Nếu giá trị này nằm ngoài giới hạn đã cho thì thực hiện phép thử kiểm tra thứ hai. Nếu có sai lệch, kiểm tra thiết bị xem có rò rỉ không và các khuyết tật khác. Hướng dẫn việc thực hiện phép thử kiểm tra phải được ghi trong sổ tay vận hành.

13 Tính toán

Cách tiến hành xác định hàm lượng clo của mẫu thử phụ thuộc vào thiết kế của vi điện lượng kế. Xem sổ tay hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị.

Khi tính toán, đảm bảo rằng giá trị mẫu trắng được chấp nhận và việc hiệu chỉnh đối với hàm lượng ẩm của mẫu được thực hiện.

Tính giá trị trung bình của các phép thử song song. Các kết quả riêng biệt không được sai lệch so với giá trị trung bình nhiều hơn 10 %. Đối với giá trị trung bình nhỏ hơn 50 mg/kg, sai lệch lên đến 5 mg/kg là chấp nhận được. Nếu không đáp ứng được tiêu chí này, mẫu có thể không đồng nhất.

Lặp lại quy trình chuẩn bị mẫu và tiếp hành phép xác định.

Biểu thị kết quả là clo tổng số và clo liên kết hữu cơ, tương ứng theo miligam trên kilogam, đến hai chữ số có nghĩa.

14 Độ chụm

14.1 Độ lặp lại

Các phân tích lặp lại (5 lần xác định) đưa ra các kết quả như sau.

Bảng 1 – Độ lặp lại

Giá trị trung bình mg/kg	Độ lệch chuẩn mg/kg	Hệ số biến thiên %
Clo tổng số		
66	3,3	5
310	3,1	1
650	13	2
970	19	2
Clo liên kết hữu cơ		
17	0,6	3,7
31	1,5	4,9
120	3,7	3,1
290	7,3	2,5
1600	89	5,6

14.2 Độ tái lập

Một nghiên cứu liên phòng được thực hiện bởi 14 phòng thử nghiệm ở 8 quốc gia khác nhau đã cho các kết quả trong bảng dưới đây. Các phòng thử nghiệm thực hiện phân tích song song ba mẫu. Giá trị trung bình và độ lệch chuẩn được đưa ra dựa trên giá trị trung bình thu được từ mỗi phòng thử nghiệm.

Bảng 2 – Độ tái lập

Số mẫu	Số lượng phòng thử nghiệm	Giá trị trung bình mg/kg	Độ lệch chuẩn mg/kg
Clo tổng số			
1	14	560	28,3
2	14	367	25,3
3	14	207	10,2
4	13	347	20,8
Clo liên kết hữu cơ			
1	14	224	25,3
2	14	339	27,1
3	14	193	18,5
4	11	26	10,3
Các mẫu gồm: 1 Giấy photocopy 2 Bột giấy tẩy trắng không sử dụng clo nguyên tố (ECF) từ gỗ bulo 3 Bột giấy tẩy trắng không sử dụng clo nguyên tố (ECF) từ gỗ thông 4 Giấy photocopy làm từ bột giấy tẩy trắng không sử dụng clo TCF ECF có nghĩa "bột giấy tẩy trắng không sử dụng clo nguyên tố" TCF có nghĩa "bột giấy tẩy trắng không sử dụng clo tổng số"			

15 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Thời gian và địa điểm thử;
- c) Nhận biết hoàn toàn về mẫu thử;
- d) Giá trị trung bình của các kết quả, biểu thị bằng miligam trên kilogam;
- e) Sai khác bất kỳ so với tiêu chuẩn này và có thể ảnh hưởng đến kết quả thử.

16 Nhiễm từ hợp chất brom

Về phương diện hóa học, brom sẽ phản ứng như clo dưới các điều kiện của quá trình phân tích được nêu trong tiêu chuẩn này. Điều này có nghĩa bất kỳ brom nào có trong mẫu sẽ gây ra sai số dương của kết quả. Mức độ của sai số này là tỷ lệ, nhưng không bằng với lượng brom có mặt. Điện lượng kế sử dụng được lập trình để xác định clo. Nếu brom cũng được xác định, điện lượng kế phải được hiệu chuẩn lại vì brom có khối lượng nguyên tử lớn hơn clo.

Thông thường lượng brom có trong bột giấy và giấy rất ít. Thành thạo có một lượng đáng kể tìm thấy trong sản phẩm bột giấy tái chế từ giấy loại có chứa chất chống nhầy đã brom hóa.

Phụ lục A

(tham khảo)

Sổ tay hướng dẫn thí nghiệm

Cách tiến hành mô tả trong tiêu chuẩn này dựa trên thiết bị phức tạp. Một vài nhà sản xuất đã giới thiệu các thiết bị như vậy trên thị trường. Chúng đều dựa trên cùng một nguyên tắc nhưng khác nhau về chi tiết.

Nguyên tắc trong tiêu chuẩn hóa không quy định việc sử dụng thiết bị được sản xuất bởi một nhà sản xuất cụ thể. Điều này đảm bảo cơ quan tiêu chuẩn hóa không chỉ trung lập trong cạnh tranh giữa các công ty, mà còn để tránh những quy định kỹ thuật không cần thiết, cản trở việc phát triển thiết bị trong tương lai.

Trong thực tế, điều này có nghĩa là quá trình phân tích không được mô tả trong tiêu chuẩn này một cách chi tiết mà có thể sử dụng một như một hướng dẫn phòng thí nghiệm. Đối với tính năng phân tích, một số chi tiết có thể lấy từ hướng dẫn sử dụng của nhà sản xuất hoặc được thiết lập tại chỗ trong các phép thử sơ bộ. Ví dụ cài đặt dòng khí, nhiệt độ, thời gian chờ v.v...

Để tạo thuận lợi cho công việc và đảm bảo tất cả chi tiết của quy trình áp dụng tại thời điểm bất kỳ vẫn có thể được tìm thấy, cần phải chuẩn bị một hướng dẫn chi tiết, tính đến cả các yêu cầu của tiêu chuẩn này và hướng dẫn của nhà sản xuất. Phải lưu giữ tài liệu để ghi lại thời gian và lý do của tất cả các thay đổi trong quy trình thực hiện.
