

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 12277-1:2018
ISO 18218-1:2015**

Xuất bản lần 1

**DA – XÁC ĐỊNH CÁC CHẤT ALKYLPHENOL ETOXYL HÓA
PHẦN 1: PHƯƠNG PHÁP TRỰC TIẾP**

Leather – Determination of ethoxylated alkylphenols –

Part 1: Direct method

HÀ NỘI – 2018

Lời nói đầu

TCVN 12277-1:2018 hoàn toàn tương đương với ISO 18218-1:2015.

TCVN 12277-1:2018 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.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 12277 (ISO 18218), *Da – Xác định các chất alkylphenol etoxyl hóa* gồm các tiêu chuẩn sau:

- TCVN 12277-1:2018 (ISO 18218-1:2015), *Phần 1: Phương pháp trực tiếp*
- TCVN 12277-2:2018 (ISO 18218-2:2015), *Phần 2: Phương pháp gián tiếp*

Da – Xác định các chất alkylphenol etoxyl hóa –

Phần 1: Phương pháp trực tiếp

Leather – Determination of ethoxylated alkylphenols –

Part 1: Direct method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định các chất alkylphenol etoxyl hóa (nonyphenol etoxyl [NPEO_n với $1 \leq n \leq 16$] và octylphenol etoxyl [OPEO_n với $1 \leq n \leq 16$]) có trong da. Phương pháp trực tiếp này đặc biệt phù hợp khi có một số lượng lớn mẫu da được thử để kiểm tra sự có mặt của các chất alkylphenol etoxyl hóa.

Phương pháp này yêu cầu sử dụng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) ghép phổ khối ba tứ cực để định lượng và định tính các chất alkylphenol etoxyl hóa.

CHÚ THÍCH 1 Trong ngành công nghiệp da thuộc, hầu hết thường sử dụng alkylphenol etoxyl hóa có sẵn trên thị trường là NPEO có trung bình 9 EO. Chất này có điểm đục tối ưu trong nước với nhiệt độ quá trình thuộc da điển hình từ 40 °C đến 55 °C.

CHÚ THÍCH 2 TCVN 12277-1 (ISO 18218-1) và TCVN 12277-2 (ISO 18218-2) sử dụng các dung môi khác nhau trong việc chiết các chất alkylphenol etoxyl hòa từ da. Do đó, hai phương pháp phân tích được kỳ vọng cho kết quả tương tự nhưng không nhất thiết cho kết quả tuyệt đối giống nhau về hàm lượng alkylphenol etoxyl hóa có trong da.

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 (ISO 3696), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm*

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

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

3 Nguyên tắc

Mẫu da được chiết bằng metanol trong bể siêu âm. Sau đó phân tích trực tiếp một phần dung dịch bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) ghép phổ khối ba tứ cực (MSMS) mà không cần phải điều hòa lại mẫu.

4 Thiết bị và dụng cụ và vật liệu

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

- 4.1 Bể siêu âm, có bộ ổn nhiệt để duy trì nhiệt độ (70 ± 5)°C.
- 4.2 Dụng cụ chứa bằng thủy tinh có nắp vặn (22 ml là phù hợp)
- 4.3 Bơm tiêm polypropylen hoặc polyetylen, 2 ml
- 4.4 Màng lọc dùng cho bơm tiêm, kích thước lỗ $0,2 \mu\text{m}$, để sử dụng với bơm tiêm (4.3).
- 4.5 Bình định mức, 10 ml và 100 ml
- 4.6 Cân phân tích, cân được đến 1 mg
- 4.7 Pipet, các cỡ khác nhau, từ 1 ml đến 5 ml
- 4.8 Thiết bị, Sắc ký lỏng hiệu năng cao có rửa giải gradient ghép phổ khối ba tứ cực (HPLC-MSMS).

5 Hóa chất

Nếu không có qui định khác, tất cả các hóa chất được sử dụng phải ít nhất có độ tinh khiết cấp phân tích.

5.1 Metanol

5.2 Nonylphenol etoxylat, NPEO_n với n = 9-10, số CAS. 68412-54-4, Sigma-Aldrich® Số sản phẩm T9284 (IGEPAL®CO-630)¹, loại kỹ thuật.

CHÚ THÍCH Tên thương hiệu được nêu nhằm cải thiện sự so sánh kết quả thử giữa các phòng thử nghiệm. Nonylphenol etoxylat trên thị trường có chứa các nhóm etoxylat của octylphenol với cấu trúc mạch thẳng và mạch nhánh, do đó việc sử dụng loại khác có thể dẫn đến kết quả khác nhau. Hiện chỉ có các chất loại kỹ thuật từ nhà cung cấp hóa chất thí nghiệm.

5.3 Octylphenol etoxylat, OPEO_n với n = 9-10, số CAS. 9002-93-1, Sigma-Aldrich® Số sản phẩm 542334 (Triton™X-100)¹, loại kỹ thuật.

¹ Sigma-Aldrich® Số sản phẩm T9284 (IGEPAL®CO-630) và Sigma-Aldrich® Số sản phẩm 542334 (Triton™X-100) là ví dụ của các sản phẩm có sẵn trên thị trường. Thông tin này đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không phải là chỉ định của tiêu chuẩn.

CHÚ THÍCH Tên thương hiệu được nêu nhằm cải thiện sự so sánh kết quả thử giữa các phòng thử nghiệm. Octylphenol etoxylat trên thị trường có chứa các nhóm etoxylat của octylphenol với cấu trúc mạch thẳng và mạch nhánh, do đó việc sử dụng loại khác có thể dẫn đến kết quả khác nhau. Hiện chỉ có các chất loại kỹ thuật từ nhà cung cấp hóa chất thí nghiệm.

5.4 Dung dịch gốc nonylphenol etoxylat và octylphenol etoxylat, $\rho = 250 \mu\text{g/ml}$

25 mg alkylphenol etoxylate tương ứng (5.2 và 5.3) được hòa tan trong các bình định mức 100 ml (4.5) khác nhau bằng metanol (5.1) và làm đầy đến vạch mức.

5.5 Dung dịch hiệu chuẩn nonylphenol etoxylat và octylphenol etoxylat

Chuẩn bị bốn dung dịch hiệu chuẩn $\rho = 2,5 \mu\text{g/ml}$, $\rho = 5 \mu\text{g/ml}$ và $\rho = 10 \mu\text{g/ml}$ và $\rho = 50 \mu\text{g/ml}$ cho mỗi alkylphenol etoxylat sử dụng các dung dịch gốc (5.4) tương ứng.

5.6 Axit fomic

5.7 Nước, nước khử ion hoặc nước cất, Loại 3 theo TCVN 4851 (ISO 3696).

6 Lấy mẫu

Lấy mẫu theo TCVN 7117 (ISO 2418). Nếu việc lấy mẫu theo TCVN 7117 (ISO 2418) không thực hiện được (ví dụ lấy da từ các sản phẩm hoàn thiện như giày, quần áo), thì phải nêu chi tiết việc lấy mẫu trong báo cáo thử nghiệm. Loại bỏ cơ học phần keo còn bám dính trên mẫu.

Nghiền hoặc cắt nhỏ mẫu da theo TCVN 7126 (ISO 4044). Kích thước của mẫu cắt không được lớn hơn 2-3 mm.

7 Chuẩn bị mẫu và phân tích

7.1 Chiết mẫu

Lấy khoảng 1 g mẫu da đã được cân chính xác đến 10 mg cho vào dụng cụ chứa bằng thủy tinh có nắp vận (4.2). Cho thêm 10 ml metanol (5.1), đậy nắp bình chứa và chiết trong (60 ± 5) min trong bể siêu âm (4.1) ở nhiệt độ $(70 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

CHÚ THÍCH Cũng có thể sử dụng phương pháp này để phân tích chất trợ bằng cách thêm chất trợ vào bình chứa có nắp vận (4.2) thay cho mẫu da. Chất trợ có thể hòa tan trong metanol hoặc không, nếu không hòa tan, thì có thể ly tâm để thu được dung dịch chiết trong.

7.2 Phân tích

Sau khi để nguội xuống nhiệt độ phòng, dùng bơm tiêm sử dụng một lần (4.3) lấy một phần dung dịch chiết và chuyển vào lọ mẫu HPLC qua màng lọc dùng cho bơm tiêm (4.4). Dung dịch thu được này dùng để phân tích HPLC.

Tiến hành phát hiện alkylphenol etoxylat bằng phương pháp HPLC với rửa giải gradient ghép phổ khối ba tứ cực (4.8). Hướng dẫn về điều kiện sắc ký phù hợp được nêu trong Phụ lục A.

7.3 Hiệu chuẩn

Chuyển bốn dung dịch hiệu chuẩn (5.5) vào lọ HPLC và phân tích theo mỗi lô mẫu thử. Sử dụng diện tích pic của bốn dung dịch hiệu chuẩn (5.5) được phân tích để xây dựng đồ thị hiệu chuẩn.

7.4 Tính toán

Tính hàm lượng các chất alkylphenol etoxylat là phần khối lượng, w , tính bằng milligram trên kilôgam (mg/kg) mẫu da theo công thức sau:

$$w = \frac{(A_s - b) \times V}{a \times m_E} \quad (1)$$

trong đó

- A_s là diện tích pic của các chất alkylphenolethoxlat trong dung dịch chiết được;
- b giao điểm của đồ thị hiệu chuẩn;
- a độ dốc của đồ thị hiệu chuẩn;
- V thể tích cuối được sử dụng theo 7.1, tính bằng millilit (ml); ở đây là 10ml;
- m_E khối lượng của mẫu da, tính bằng gam (g).

8 Báo cáo thử nghiệm

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

- a) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) loại, nguồn gốc và tên mẫu (phần mẫu, có liên quan nhất có thể);
- c) ngày nhận mẫu và ngày thử nghiệm;
- d) phương pháp lấy mẫu;
- e) phương pháp phát hiện và phương pháp định lượng;
- f) kết quả, là hàm lượng của các chất alkylphenol etoxylat, tính bằng milligram trên kilôgam (mg/kg) và giới hạn phát hiện.

Phụ lục A

(tham khảo)

Thông số thực hiện phân tích sắc ký**A.1 Nhận xét chung**

Vì thiết bị HPLC (4.8) của các phòng thí nghiệm có thể khác nhau, vì vậy không có hướng dẫn chung cho phân tích sắc ký. Các thông số sau đã được thử nghiệm và sử dụng thành công

A.2 Thông số hoạt động Sắc ký lỏng Hiệu năng cao(HPLC) và phổ khối ba tứ cực (MSMS)

Rửa giải 1: 1 ml axit formic trong 1000 ml nước, 0,1%

Rửa giải 2: Metanol

Pha tĩnh: Pursuit® XRs C18² (3 µm); (150 x 2,0) mm

Cột bảo vệ: MetaGuard™ 2.0 Pursuit® XRs C18² (3 µm)

Thể tích dòng: 180 µl/min

Gradient: Xem Bảng A.1

Bảng A.1 — Chương trình gradient

Thời gian min	Rửa giải 1 %	Rửa giải 2 %
0	40	60
12	0	100
17	0	100
18	40	60
22	40	60

Nhiệt độ cột: 40°C

Thể tích bơm: 1 µl đến 10,0 µl (phụ thuộc vào phương pháp sắc ký)

Bộ phát hiện: Phổ khối ba tứ cực

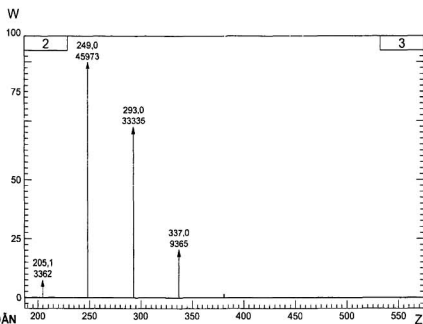
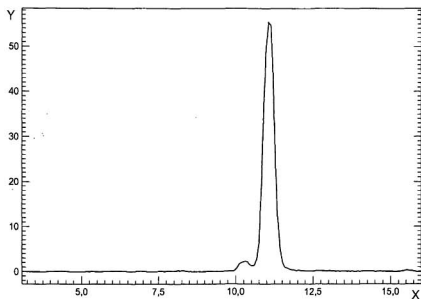
Phun khí: Nitơ

Khí trợ: Argon

Ion hóa: Phun điện tử dương API, Phân mảnh 100 V

Định lượng: tổng TIC của các ion được quét

² Pursuit® XRs C18 và MetaGuard™ 2.0 Pursuit® XRs là các ví dụ về các sản phẩm phù hợp có sẵn trên thị trường. Thông tin này được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn và không phải là chỉ định của tiêu chuẩn.

A.3 Ví dụ đồ thị sắc ký và phổ khối của nonyl phenol etoxylat NPEO_n³

CHÚ DẪN

- X thời gian, phút
 Y số đếm k
 Z m/z
 W số đếm k
 1 Std001.XMS cường độ pic cơ sở được lọc
 2 Phổ 1A BP: 249,0 (45973=100%), std001.xms
 3 11,040 min, Quét: 955, Ghép, RIC: 92588, BC

Hình A.1 — Đồ thị sắc ký và phổ khối HPLC-MSMS của nonylphenol etoxylat

³ Ví dụ về NPEO_n được nêu ở đây là 4-nonylphenol etoxyl hóa với $1 \leq n \leq 3$, số sản phẩm: L15631000ME, chuẩn LGC (www.lgcstandards.com)

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 12277-2 (ISO 18218-2), Da – xác định các chất alkylphenol etoxyl hóa - Phần 2: Phương pháp gián tiếp
-