

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 12512-1:2018

ISO 14362-1:2017

VẬT LIỆU DỆT - PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH MỘT SỐ AMIN THƠM GIẢI PHÓNG TỪ CHẤT MÀU AZO - PHẦN 1: PHÁT HIỆN VIỆC SỬ DỤNG CHẤT MÀU AZO BẰNG CÁCH CHIẾT VÀ KHÔNG CHIẾT XƠ

Textiles - Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants - Part 1: Detection of the use of certain azo colorants accessible with and without extracting the fibres

Lời nói đầu

TCVN 12512-1:2018 hoàn toàn tương đương với ISO 14362-1:2017.

TCVN 12512-1:2018 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 38 *Vật liệu dệt* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 7619 (ISO 14362-1), *Vật liệu dệt - Phương pháp xác định một số amin thơm giải phóng từ chất màu azo* gồm các tiêu chuẩn sau:

- TCVN 12512-1:2018 (ISO 14362-1:2017), *Phần 1: Phát hiện việc sử dụng chất màu azo bằng cách chiết và không chiết xơ*

- TCVN 12512-3:2018 (ISO 14362-3:2017), *Phần 3: Phát hiện việc sử dụng một số chất màu azo có thể giải phóng 4-aminoazobenzen*

VẬT LIỆU DỆT - PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH MỘT SỐ AMIN THƠM GIẢI PHÓNG TỪ CHẤT MÀU AZO - PHẦN 1: PHÁT HIỆN VIỆC SỬ DỤNG CHẤT MÀU AZO BẰNG CÁCH CHIẾT VÀ KHÔNG CHIẾT XƠ

Textiles - Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants - Part 1: Detection of the use of certain azo colorants accessible with and without extracting the fibres

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này mô tả phương pháp phát hiện việc sử dụng một số chất màu azo không được sử dụng trong sản xuất hoặc xử lý các sản phẩm làm từ xơ dệt và có thể phản ứng với các tác nhân khử bằng cách chiết và không chiết xơ.

Các chất màu azo có thể phản ứng với tác nhân khử mà không chiết là các chất được sử dụng để tạo màu bằng pigment hoặc để nhuộm

— Xơ xenlulo (ví dụ: bông, visco).

— Xơ protein (ví dụ: len, tơ tằm), và

— Xơ tổng hợp (ví dụ: polyamid, acrylic).

Các chất màu azo có thể phản ứng với dịch chiết và những chất được sử dụng để nhuộm các xơ nhân tạo bằng thuốc nhuộm phân tán. Có thể nhuộm các xơ nhân tạo sau đây bằng thuốc nhuộm phân tán: polyester, polyamid, axetat, triaxetat, acrylic và xơ clo.

Phương pháp này có liên quan đến tất cả các vật liệu dệt được tạo màu, ví dụ: vật liệu dệt được nhuộm, in và tráng phủ.

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 - Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Không có thuật ngữ, định nghĩa trong tiêu chuẩn này.

4 Quy định chung

Bằng cách tách khử (các) nhóm azo, một số chất màu azo có thể giải phóng một hoặc nhiều amin thơm sau:

Bảng 1 - Các amin thơm mục tiêu^c

Số	Số CAS	Số chỉ dẫn	Số EC	Chất
1	92-67-1	612-072-00-6	202-177-1	biphenyl-4-ylamin 4-aminobiphenyl xenylamin
2	92-87-5	612-042-00-2	202-199-1	Benzidin
3	95-69-2	612-196-00-0	202-441-6	4-clo-o-toluidin
4	91-59-8	612-022-00-3	202-080-4	2-naphtylamin
5 ^a	97-56-3	611-006-00-3	202-591-2	o-aminoazotoluen 4-amino-2', 3-dimetylazobenzen 4-o-tolylazo-o-toluidin
6 ^a	99-55-8	612-210-00-5	202-765-8	5-nitro-o-toluidin 2-amino-4-nitrotoluen
7	106-47-8	612-137-00-9	203-401-0	4-cloanitin
8	615-05-4	612-200-00-0	210-406-1	4-metoxy-m-phenylendiamin 2,4-diaminoanisol
9	101-77-9	612-051-00-1	202-974-4	4,4'-metylendiamin 4,4'-diaminodiphenylmetan
10	91-94-1	612-068-00-4	202-109-0	3,3'-didobenzidin 3,3'-diclobiphenyl-4,4'-ylendiamin
11	119-90-4	612-036-00-X	204-355-4	3,3'-dimetoxybenzidin o-dianisidin
12	119-93-7	612-041-00-7	204-358-0	3,3'-dimetylbenzidin 4,4'-bi-o-toluidin
13	838-88-0	612-085-00-7	212-658-8	4,4'-metylendi-o-toluidin
14	120-71-8	612-209-00-X	204-419-1	6-metoxy-m-toluidin p-cresidin
15	101-14-4	612-078-00-9	202-918-9	4,4'-metylen-bis-(2-clo-anilin) 2,2'-diclo-4,4'-metylen-dianilin
16	101-80-4	612-199-00-7	202-977-0	4,4'-oxydianilin
17	139-65-1	612-198-00-1	205-370-9	4,4'-thiodianilin
18	95-53-4	612-091-00-X	202-429-0	o-toluidin 2-aminotoluen
19	95-80-7	612-099-00-3	202-453-1	4-metyl-m-phenylendiamin 2,4-toluylendiamin 2,4-diaminotoluen

20	137-17-7	612-197-00-6	205-282-0	2,4,5-trimetytaniin
21	90-04-0	612-035-00-4	201-963-1	o-anisidin 2-metoxyanilin
22 ^b	60-09-3	611-008-00-4	200-453-6	4-aminoazobenzen

5 Nguyên tắc

Sau khi lựa chọn một mẫu thử được tạo màu từ hàng dệt, mẫu thử được thử theo phương pháp chiết chất màu đối với thuốc nhuộm phân tán và/hoặc phương pháp khử trực tiếp đối với các loại chất màu khác (pigment và/hoặc thuốc nhuộm).

Việc áp dụng một trong hai phương pháp này dựa trên bản chất (các) xơ của mẫu thử (gồm chỉ một loại xơ hoặc hỗn hợp xơ) và phương pháp tạo màu (quá trình in hoặc nhuộm). Khi thực hiện phương pháp chiết chất màu đối với thuốc nhuộm phân tán, đầu tiên chất màu được chiết ra khỏi xơ trong không gian phía trên (xem Hình 1) sử dụng xylen làm chất hồi lưu. Dịch chiết được cô đặc và chuyển sang bình phản ứng bằng metanol để tiếp tục khử với dung dịch natri dithionit tan trong nước có xitrat làm chất đệm (pH = 6) ở 70°C.

Nếu mẫu thử không mất màu hoàn toàn sau khi chiết bằng xylen, cần chuẩn bị lại một mẫu thử mới và tiến hành lại bằng phương pháp đối với loại chất màu không chiết được. Khi thực hiện phương pháp cho các loại chất màu không chiết được, mẫu thử được xử lý bằng dung dịch natri dithionit tan trong nước có xitrat làm chất đệm (pH = 6) ở 70 °C trong một bình đáy kín.

Sau khi khử, các amin giải phóng trong quá trình này được chuyển sang pha *t*-butyl metyl ete bằng phương pháp chiết lỏng-lỏng sử dụng cột diatomit. Sau đó cô đặc dịch chiết *t*-butyl metyl ete, và hòa tan phần cặn với một dung môi phù hợp để phát hiện và xác định các amin bằng các phương pháp sắc ký (xem Phụ lục A).

Phương pháp sàng lọc sử dụng quá trình chiết lỏng-lỏng mà không có cột diatomit được mô tả trong Phụ lục E.

Nếu phát hiện các amin bằng một phương pháp sắc ký thì sau đó phải xác nhận lại bằng một hoặc nhiều phương pháp khác.

6 Cảnh báo về an toàn

CẢNH BÁO Các chất [amin] liệt kê trong Điều 4 được phân loại là chất có nguy cơ gây ung thư cho người.

Việc xử lý và thải bỏ các chất này phải thực hiện nghiêm ngặt theo các quy định quốc gia về an toàn và vệ sinh.

Người sử dụng có trách nhiệm áp dụng các kỹ thuật an toàn và phù hợp khi làm việc với vật liệu trong phương pháp thử này. Tham khảo ý kiến của các nhà sản xuất để biết các chi tiết cụ thể, ví dụ: phiếu dữ liệu an toàn vật liệu và các khuyến nghị khác.

7 Thuốc thử

Nếu không có quy định khác thì phải sử dụng các hóa chất có cấp độ phân tích.

7.1 Xylen (hỗn hợp các đồng phân) Số CAS 1330-20-7.

7.2 Axetonitril

7.3 Metanol

7.4 *t*-butyl metyl ete

7.5 Dung dịch đệm xitrat/natri hydroxyt, pH - 6, c = 0,06 mol/l [\[1\]](#)

7.6 Dung dịch nước natri dithionit, ρ = 200 mg/ml [\[2\]](#), chuẩn bị mới (được sử dụng trong vòng 1 h).

7.7 Diatomit

7.8 Chất amin - các amin từ 1 đến 4, 7 đến 21 (như được nêu trong Bảng 1), anilin và 1,4-phenylendiamin - tất cả đều là chất chuẩn tinh khiết cấp cao nhất.

7.9 Dung dịch chuẩn

7.9.1 Các dung dịch amin gốc có nồng độ bằng hoặc lớn hơn 300 µg đối với mỗi amin trong 1 ml dung môi phù hợp.

CHÚ THÍCH Axetonitril là dung môi phù hợp để pha dung dịch gốc, làm cho các amin có độ ổn định tốt.

7.9.2 Các dung dịch amin hiệu chuẩn để sử dụng thường lệ.

Pha loãng từ dung dịch gốc (7.9.1) đến nồng độ $\rho = 15,0$ µg đối với mỗi amin trong 1 ml dung môi thích hợp.

7.9.3 Các dung dịch amin hiệu chuẩn để định lượng, dải nồng độ từ 2 µg lên đến 50 µg đối với mỗi amin trong một mililit dung môi phù hợp. Nếu sử dụng sắc ký khí, thêm vào 10 µl dung dịch chuẩn nội (7.9.4) cho mỗi mililit trước khi tiêm.

CHÚ THÍCH Trách nhiệm của từng phòng thử nghiệm là lựa chọn các nồng độ phù hợp để hiệu chuẩn.

7.9.4 Chất chuẩn nội dạng dung dịch (IS), $\rho = 1,0$ mg/ml trong dung môi phù hợp.

Trong trường hợp phân tích GC-MS, có thể sử dụng một trong các chất chuẩn nội sau:

— IS 1: naphthalen-d8, số CAS: 1146-65-2

— IS 2: 2,4,5- tricloanilin, số CAS: 636-30-6

— IS 3: antraxen-d10, số CAS: 1719-06-8

7.9.5 Chất chỉ thị để sau đó rửa giải các amin: benzidin-d8, số CAS: 92890-63-6.

$\rho = 0,5$ mg/ml benzidin-d8 trong dung dịch (7.9.4).

benzidin-d8 (CAS: 92890-63-6) là một chất chỉ thị phù hợp để gây nhiễu phần sau của sắc ký GC (10.5)

7.10 Dung dịch nước natri hydroxit, tỷ lệ khối lượng 10 %.

7.11 Nước loại 3, phù hợp với TCVN 4851 (ISO 3696).

8 Thiết bị, dụng cụ

8.1 Thiết bị chiết, theo Hình 1, gồm có:

— Ống sinh hàn cổ nhám NS 29/32,

— Móc được làm bằng vật liệu trơ để giữ mẫu thử tại vị trí để các giọt dung môi ngưng tụ nhỏ vào mẫu thử,

— Bình cầu 100 ml NS 29/32, và

— Nguồn nhiệt



Hình 1 - Thiết bị

Có thể sử dụng thiết bị tương tự nếu thu được cùng kết quả.

8.2 Bể siêu âm

8.3 Bình phản ứng (20 ml đến 50 ml) bằng thủy tinh chịu nhiệt, có nắp kín.

8.4 Nguồn nhiệt, tạo được nhiệt độ $(70 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

8.5 Cột thủy tinh hoặc cột polypropylen, có đường kính trong từ 25 mm đến 30 mm, chiều dài từ 130 mm đến 150 mm, được nhồi bằng 20 g diatomit (7.7), có đầu ra lắp với phễu lọc bằng xơ thủy tinh.

Có thể mua các cột diatomit nhồi sẵn hoặc nhồi 20 g diatomit vào cột thủy tinh hay cột polypropylen đến kích thước xác định.

8.6 Thiết bị cô quay chân không có kiểm soát chân không và bể cách thủy.

Có thể sử dụng loại khác của thiết bị bay hơi, ví dụ: bể cách thủy có dòng nitơ được kiểm soát phía trên chất lỏng.

8.7 Pipet có kích cỡ yêu cầu hoặc pipet điều chỉnh được.

8.8 Thiết bị sắc ký được chọn như sau:

8.8.1 Sắc ký lớp mỏng (TLC) hoặc sắc ký lớp mỏng hiệu năng cao (HPTLC), có bộ phát hiện phù hợp.

8.8.2 Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) có rửa giải gradien và detector mảng diot (DAD) hoặc detector khối phổ chọn lọc (MS).

8.8.3 Sắc ký khí (GC) có detector ion hóa ngọn lửa (FID) hoặc detector khối phổ chọn lọc (MS).

8.8.4 Điện di mao quản (CE) có detector mảng diot (DAD).

8.8.4.1 Bộ lọc màng PTFE (polytetrafluetylen), kích thước lỗ 0,2 μm , thích hợp với điện di mao quản (8.8.4).

CHÚ THÍCH Mô tả các điều kiện sắc ký được cho trong Phụ lục A.

9 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử

9.1 Yêu cầu chung

Các mẫu thử phải được lựa chọn dựa trên các tiêu chí sau:

- các phần của hàng dệt (9.2);
- bản chất của các thành phần xơ (hợp phần xơ) (9.3 và 9.4);
- vật liệu được tạo màu (9.6), đặc biệt khi sử dụng pigment (9.5).

Chuẩn bị các mẫu thử bằng cách cắt các hàng dệt thành các dải hoặc mảnh (xem phía dưới) để có được tổng khối lượng là 1 g.

Đối với các mẫu thử đưa vào chiết chất màu (10.1),

- cắt các hàng dệt thành các dải nếu sử dụng thiết bị mô tả trong 8.1, hoặc
- cắt hàng dệt thành các mảnh nhỏ nếu sử dụng các thiết bị khác hoặc nếu chỉ đưa các mẫu thử vào quy trình tách khử (10.3).

9.2 Hàng dệt

Nếu hàng dệt là bán thành phẩm, ví dụ: sợi, vải v.v... thì cắt hàng dệt thành các mẫu thử.

Nếu hàng dệt có một số phần bằng vật liệu dệt, ví dụ: quần áo, cắt mẫu thử từ tất cả các phần của hàng dệt, có thể là:

- (các) vải chính.
- (các) lớp lót,
- (các) vải làm túi,
- các hình thêu,
- (các) nhãn mác trên mặt hàng dệt,
- (các) dây rút,
- (các) khóa kéo,
- lông giả, hoặc
- chỉ may.

Nếu khối lượng của một số phần (ví dụ: nhãn mác, chỉ may, hình thêu có kích thước nhỏ) không đạt (1 g) khối lượng để thử, thu gom các phần giống hệt nhau, nếu có thể. Nếu tổng khối lượng của vật liệu

nhỏ hơn 0,5 g thì vật liệu này được xác định là một thành phần thứ yếu. (xem C.1.)

Các vật liệu có khối lượng nhỏ hơn 0,2 g thì không cần phân tích.

Hình thù phải được cân cùng với vải nền.

9.3 Hộp phần xơ

Do việc áp dụng tiêu chuẩn này một phần dựa trên phương pháp chiết chất màu nên cần nhận biết bản chất của các thành phần xơ dệt để có thể xác định được khả năng sử dụng thuốc nhuộm phân tán.

Bảng 2 tóm tắt bốn trường hợp:

Bảng 2 - Áp dụng phương pháp chiết chất màu cho thuốc nhuộm phân tán (10.1) có liên quan đến bản chất xơ

Bản chất xơ	Sử dụng thuốc nhuộm phân tán	Trường hợp	Có cần chiết chất màu cho thuốc nhuộm phân tán (10.1) không?
Xơ tự nhiên	Không	A	Không
Xơ nhân tạo	Không	B	Không
	Chưa xác định	C	Có
	Có	D	Có

Loại thuốc nhuộm được sử dụng cho xơ tự nhiên hoặc xơ nhân tạo được giải thích trong Phụ lục D.

9.4 Trường hợp hỗn hợp xơ

Trong trường hợp các loại xơ khác nhau được trộn vào nhau, tham khảo Bảng 3 để quyết định phải áp dụng phương pháp chiết chất màu nào cho thuốc nhuộm phân tán (10.1)

Bảng 3 - Áp dụng phương pháp chiết chất màu cho thuốc nhuộm phân tán (10.1) hoặc các thuốc nhuộm khác (10.2) có liên quan đến hỗn hợp xơ

Quy trình nào phải áp dụng		Quy trình nào phải áp dụngThành phần của hỗn hợp xơ			
		A	B	C	D
Thành phần của hỗn hợp xơ	A ^b	10.2	10.2	cả 10.1 và 10.2	cả 10.1 và 10.2
	B ^b	10.2	10.2	cả 10.1 và 10.2	cả 10.1 và 10.2
	C ^b	cả 10.1 và 10.2	cả 10.1 và 10.2	cả 10.1 và 10.2	cả 10.1 và 10.2
	D ^b	cả 10.1 và 10.2	cả 10.1 và 10.2	cả 10.1 và 10.2	10.1 ^a

9.5 Vật liệu được tạo màu bằng pigment

Nếu vật liệu được in hoặc nhuộm bằng pigment (Phụ lục G) cũng như đối với vật liệu bất kỳ, nếu không chắc chắn cách sử dụng pigment, phải thực hiện phương pháp trong 10.2.

9.6 Màu

9.6.1 Yêu cầu chung

Phải thử tất cả các màu

Xơ, sợi hoặc vải “màu trắng” và không tạo màu được coi là không chứa chất màu azo và do vậy không cần phải thử. Mặt khác, nên chú ý đến các vật liệu “in màu nhạt” bởi vì chúng có thể chứa chất màu azo.

9.6.2 Trường hợp gộp màu

Có thể thử ba màu cùng với nhau.

Để gộp ba màu, phải áp dụng các quy tắc sau. Các quy tắc được liệt kê theo thứ tự ưu tiên:

— Lựa chọn ba màu từ cùng một phần của hàng dệt;

— Nếu ba màu không lấy từ cùng một phần của hàng dệt, lựa chọn ba màu này từ các phần vật liệu dệt được làm từ cùng một loại xơ dệt;

— Nếu ba màu không lấy từ cùng một phần của hàng dệt và không lấy từ cùng một loại xơ dệt, lựa chọn ba màu này từ các phần vật liệu dệt, khi đó phải áp dụng cùng một quy trình.

9.6.3 Chuẩn bị mẫu thử có ba màu

Từng màu phải có khối lượng xấp xỉ bằng nhau để có được tổng khối lượng 1 g.

Nếu kết quả của mẫu thử kết hợp nằm trong khoảng từ 5 mg/kg đến 30 mg/kg amin bất kỳ đã nêu, cần thử riêng bởi vì kết quả thử của mẫu thử một màu có thể vượt quá 30 mg/kg. Giới hạn định lượng của từng amin phải có tài liệu kèm theo các quy trình xác nhận giá trị sử dụng nội bộ.

10 Cách tiến hành

10.1 Quy trình chiết chất màu cho thuốc nhuộm phân tán bằng xylene

Mẫu thử dệt nhuộm bằng thuốc nhuộm phân tán được giữ trong thiết bị chiết (8.1), đặt mẫu phía trên 25 ml xylene đang sôi trong khoảng 40 min hoặc cho đến khi thấy các giọt dung môi từ mẫu thử không màu. Để nguội dịch chiết xylene xuống nhiệt độ phòng trước khi lấy dịch chiết ra khỏi thiết bị chiết. Nếu dịch chiết không màu, điều đó có nghĩa là mẫu thử vật liệu dệt không được nhuộm bằng các thuốc nhuộm phân tán, không cần tiếp tục quy trình này.

Cô đặc dịch chiết xylene trong thiết bị cô quay ở nhiệt độ từ 45 °C đến 75 °C cho tới khô. Cặn này được chuyển một cách định lượng vào bình phản ứng cùng với các phần của metanol, sử dụng bể siêu âm để phân tán chất màu (nếu thể tích cuối cùng lớn hơn 2 ml thì giảm thể tích xuống khoảng 2 ml) và thực hiện tách khử (10.3). Ngoài ra, nếu mẫu thử vật liệu dệt không mất màu hoàn toàn sau khi chiết thì phải thử mẫu thử thứ hai theo 10.2.

10.2 Vật liệu dệt được tạo màu bằng pigment và/hoặc nhuộm bằng chất màu không phải là thuốc nhuộm phân tán

Nếu mẫu thử vật liệu dệt có chứa các xơ chỉ thuộc trường hợp A và/hoặc B (9.4) hoặc được tạo màu bằng pigment thì cho trực tiếp mẫu thử vào bình phản ứng.

Nếu mẫu thử vật liệu dệt không mất màu hoàn toàn sau khi áp dụng quy trình trong 10.1 thì phải cắt và chuẩn bị mẫu thử thứ hai theo 9.1 và cho trực tiếp vào một bình phản ứng mới.

10.3 Tách khử

Thêm 15 ml dung dịch đệm xitrat (7.5) đã gia nhiệt đến 70 °C vào bình phản ứng. Đậy kín bình phản ứng và xử lý trong (30 ± 1) min ở (70 ± 2) °C.

Sau đó, thêm 3,0 ml dung dịch nước natri dithionit (7.6) vào bình phản ứng, để tách khử các nhóm azo, sau đó lắc mạnh hỗn hợp và lại giữ ngay ở (70 ± 2) °C trong (30 ± 1) min tiếp theo, và làm nguội đến nhiệt độ phòng (từ 20 °C đến 25 °C) trong vòng 3 min.

10.4 Tách và cô đặc các amin

Thêm 0,2 ml dung dịch NaOH (7.10) vào dung dịch phản ứng và lắc mạnh. Chuyển dung dịch phản ứng vào cột diatomit (8.5) và để cột hấp thụ trong 15 min.

Trong khi đó, thêm 10 ml *t*-butyl methyl ete vào bình phản ứng, lắc mạnh và sau khoảng thời gian 15 min, gạn *t*-butyl methyl ete (trong trường hợp 10.2, cùng với xơ) lên đỉnh cột và thu gom dung môi rửa giải trong bình cầu 100 ml có cổ nối nhám chuẩn hoặc bình thủy tinh cho thiết bị cô quay (8.6).

Bình phản ứng được rửa bằng 10 ml *t*-butyl methyl ete và dung môi được chuyển vào cột. Sau đó, đổ trực tiếp 60 ml *t*-butyl methyl ete lên cột.

Để phát hiện và định lượng amin, cô đặc dịch chiết *t*-butyl methyl ete ở nhiệt độ không quá 50 °C đến khoảng 1 ml (không để khô). Nếu cần đổi dung môi khác, loại bỏ phần dung môi còn lại thật cẩn thận bằng dòng nhẹ của khí trơ.

CHÚ THÍCH 1 Việc loại bỏ dung môi (cô đặc trong thiết bị cô quay chân không, bay hơi đến khô) có thể dẫn đến thất thoát các amin quan trọng nếu thực hiện trong các điều kiện không được kiểm soát.

Cho ngay axetonitril hoặc ete *t*-butyl methyl (hoặc chỉ metanol khi sử dụng điện di mao quản) vào dịch chiết hoặc phần cặn để đạt đến 2,0 ml, phân tích ngay lập tức. Nếu quá trình phân tích không hoàn thành trong vòng 24 h, giữ dịch chiết ở nhiệt độ dưới -18 °C.

CHÚ THÍCH 2 Nhờ có nền, các amin riêng lẻ, ví dụ: 2,4-diaminotoluen và 2,4-diaminoanison thường rất kém bền vững, đặc biệt trong metanol. Nếu việc phân tích bị trì hoãn, có thể không phát hiện được các

amin này bằng thiết bị đo sau khoảng thời gian dài hơn.

10.5 Phát hiện và định lượng amin

Có thể sử dụng các kỹ thuật sắc ký được liệt kê (8.8) để phát hiện amin. Cũng có thể sử dụng phương pháp phát hiện khác.

Nếu trong khi hiệu chuẩn thường lệ (7.9.2) phát hiện được lượng amin bất kỳ lớn hơn 5 mg/kg, phải thực hiện quy trình định lượng bằng cách sử dụng đường cong hiệu chuẩn dưới dạng đồ thị hiệu chuẩn nhiều điểm (7.9.3) với ít nhất ba điểm.

10.5.1 Phát hiện anilin và 1,4-phenylenediamin (chất chỉ thị của 4-aminoazobenzen)

Dưới điều kiện của phương pháp này, các chất màu azo có khả năng tạo thành 4-aminoazobenzen, tạo ra anilin và 1,4-phenylenediamin (ví dụ: C.I. Disperse Yellow 23). Do các giới hạn phát hiện và thu hồi 1,4-phenylenediamin, chỉ có thể được phát hiện anilin. Nếu anilin được phát hiện lớn hơn 5 mg/kg trong mẫu thử (9.6.2) thì phải thử sự có mặt của chất màu giải phóng ra 4-aminoazobenzen theo TCVN 12512-3 (ISO 14362-3).

10.5.2 Liên quan đến thiết bị định lượng/các nguồn khác có kết quả dương tính giả

Khi sử dụng GC, thêm 10 µl dung dịch chuẩn nội (7.9.4. và 7.9.5) trên 1 ml dịch chiết (10.4) trước khi tiêm.

Nếu thực hiện phân tích xác nhận benzidin bằng DAD hoặc TLC, việc sử dụng benzidin-8 (7.9.5) là không khả thi bởi vì không thể tách peak khỏi benzidin không đơteri hóa. Tách dịch chiết thành hai phần trước khi thêm dung dịch chuẩn nội (7.9.4) vào một phần để phân tích GC-MS.

Trong phân tích GC-MS, nếu độ thu hồi chất chỉ thị benzidin-d8 (7.9.5) nhỏ hơn 30 % giá trị kỳ vọng (do các ảnh hưởng nền hoặc các lý do chưa biết), có thể không phát hiện được các amin, sau đó phải thực hiện phân tích HPLC để tiếp theo rửa giải các amin: 2, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16 và 17 (Bảng 1).

Nếu một mẫu thử chứa benzidin sau khi tách khử, nên tính hàm lượng benzidin bằng benzidin-d8 (7.9.5) giống như chất chuẩn nội.

Khi sử dụng điện di vùng mao quản (CE), 200 µl dịch chiết, với dung môi được chuyển thành metanol (10.4), trộn ngay (do tính không ổn định của một số amin trong metanol) với HCl 50 µl ($c = 0,01 \text{ mol/l}$) và cho qua bộ lọc màng (0,2 µm). Dung dịch này được phân tích bằng phương pháp điện di vùng mao quản.

Nếu một amin bất kỳ được phát hiện bằng một phương pháp sắc ký thì phải xác nhận bằng cách sử dụng một hoặc nhiều phương pháp khác. Kết quả là dương tính chỉ khi tất cả các phương pháp lựa chọn cho kết quả dương tính. Trước khi kết luận, phải xem xét trường hợp các kết quả dương tính giả.

Khi quan sát thấy có sự khác nhau giữa các kết quả thu được từ các kỹ thuật sắc ký khác nhau, các giá trị chênh lệch về kết quả có thể do các nguyên nhân khác nhau (xem Phụ lục C), ví dụ:

— các kết quả dương tính giả (ví dụ: do nhiệt độ cao ở đầu vào, hoặc do sự tách không hoàn toàn các chất đồng phân theo mô tả trong Bảng C.1), và

— các kết quả âm tính giả [ví dụ: thay đổi dung môi (chú thích 1 trong 10.4) hoặc dung môi được sử dụng (chú thích 2 trong 10.4) hoặc sự nhiễu trong các chất nền (xem bên dưới)].

Các kết quả dương tính giả cũng có thể do các amin được giải phóng từ các nguồn khác (ví dụ: polyuretan hoặc chất liên kết ngang). Xem Phụ lục C.

Nếu các amin đã nhận biết có các chất đồng phân, cẩn thận về cách nhận biết đúng.

10.6 Quy trình kiểm tra

10.6.1 Yêu cầu chung

Để kiểm tra quy trình, thêm 100 µl dung dịch gốc amin (7.9.1) (hoặc một lượng để đạt được 30 µg của từng amin trong bình phản ứng) vào trong bình phản ứng (8.3) có chứa 15 ml dung dịch đệm xitrat/natri hydroxyt (7.5) đã gia nhiệt. Quy trình kiểm tra này phải được thực hiện với từng lô mẫu thử.

Sau đó, thực hiện theo quy trình được cho trong 10.4 và 10.5. Định lượng chuẩn kiểm tra này dựa trên dung dịch hiệu chuẩn thường lệ (7.9.2).

10.6.2 Hiệu chuẩn bằng chất chuẩn nội (định lượng được thực hiện bằng sắc ký khí)

$$\rho_s = \rho_c \times \frac{A_s \times A_{ISC}}{A_c \times A_{ISS}} \times \frac{V_s}{V} \quad (1)$$

Trong đó

- ρ_s nồng độ của amin trong dung dịch mẫu thử, tính bằng $\mu\text{g/ml}$;
- A_s diện tích peak của amin trong dung dịch mẫu thử, tính bằng đơn vị diện tích;
- A_c diện tích peak của amin trong dung dịch hiệu chuẩn, tính bằng đơn vị diện tích;
- A_{ISS} diện tích peak của chất chuẩn nội trong dung dịch mẫu thử, tính bằng đơn vị diện tích;
- A_{ISC} diện tích peak của chất chuẩn nội trong dung dịch hiệu chuẩn, tính bằng đơn vị diện tích;
- V thể tích mẫu thử cuối cùng được tạo ra theo 10.4, tính bằng ml;
- V_s thể tích dung dịch amin được sử dụng cho quy trình kiểm tra, tính bằng ml;
- ρ_c nồng độ của amin trong dung dịch hiệu chuẩn, tính bằng $\mu\text{g/ml}$.

10.6.3 Hiệu chuẩn không có chất chuẩn nội

$$\rho_s = \rho_c \times \frac{A_s}{A_c} \times \frac{V_s}{V} \quad (2)$$

Trong đó

- ρ_s nồng độ của amin trong dung dịch mẫu thử, tính bằng $\mu\text{g/ml}$;
- A_s diện tích peak của amin trong dung dịch mẫu thử, tính bằng đơn vị diện tích;
- A_c diện tích peak của amin trong dung dịch hiệu chuẩn, tính bằng đơn vị diện tích;
- V thể tích mẫu thử cuối cùng được tạo ra theo 10.4, tính bằng ml;
- V_s thể tích dung dịch amin được sử dụng cho quy trình kiểm tra, tính bằng ml;
- ρ_c nồng độ của amin trong dung dịch hiệu chuẩn, tính bằng $\mu\text{g/ml}$.

10.6.4 Thu hồi amin

Tỷ lệ thu hồi amin phải tuân theo các yêu cầu tối thiểu sau:

- Các amin số 1 đến 4, 7, 9 đến 17 và 20 đến 21: 70 %
- Amin số 8: 20 %
- Amin số 18 và 19: 50 %
- Amin số 5, 6 và 22: xem chú thích trong Bảng 1
- Anilin: 70 %

CHÚ THÍCH Hiện nay, chưa có đủ kinh nghiệm để đưa ra các yêu cầu tối thiểu cho các amin được liệt kê ở trên (ví dụ : 1,4 phenylenediamin).

Nếu sự thu hồi amin không tuân theo các yêu cầu tối thiểu phù hợp thì kiểm tra quy trình và thử lại bằng các mẫu thử mới.

11 Đánh giá

11.1 Yêu cầu chung

Theo quy định trong 10.5, nếu trong khi hiệu chuẩn thường lệ (7.9.2) phát hiện amin bất kỳ lớn hơn 5 mg/kg thì phải thực hiện quy trình định lượng bằng đồ thị hiệu chuẩn nhiều điểm (7.9.3) với ít nhất ba điểm.

Nếu áp dụng cả 10.1 và 10.2 mà thu được hai kết quả khác nhau thì sau đó ghi lại giá trị cao nhất của từng amin.

Vẽ đồ thị đường chuẩn của tính đáp ứng so với nồng độ chuẩn đã biết (được hiệu chỉnh về tính đáp

ứng đối với chất chuẩn nội nếu sử dụng). Từ đồ thị hiệu chuẩn, nội suy nồng độ của amin, tính bằng $\mu\text{g/ml}$ (ρ_s).

11.2 Tính amin trong mẫu

Mức amin được tính bằng phần khối lượng w , tính bằng mg/kg , của mẫu thử theo công thức sau:

$$w = \frac{\rho_s \times V}{m_E} \quad (3)$$

Trong đó

ρ_s nồng độ của amin trong dung dịch mẫu thử, tính bằng $\mu\text{g/ml}$;

V thể tích mẫu thử cuối cùng được tạo ra theo 10.4, tính bằng ml ;

m_E khối lượng của mẫu thử đệt, tính bằng g .

11.3 Độ tin cậy của phương pháp

Độ tin cậy của phương pháp, xem Phụ lục B.

12 Báo cáo thử nghiệm

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

- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- loại, nguồn gốc và sự chọn mẫu thử (một phần mẫu thử, nếu có thể);
- ngày nhận mẫu và ngày phân tích;
- quy trình lấy mẫu và quy trình chuẩn bị được thực hiện theo 10.1 và/hoặc 10.2;
- phương pháp phát hiện và phương pháp định lượng;
- giới hạn phát hiện cho từng amin, tính bằng mg/kg ;
- kết quả được ghi lại là mức arylamin, tính bằng mg/kg .

CHÚ THÍCH Cần cẩn thận khi biểu thị các amin nhỏ hơn 30 mg/kg bởi vì các giá trị này có thể do các kết quả dương tính giả. Để biểu thị kết quả, xem Phụ lục C.

Phụ lục A

(tham khảo)

Phân tích sắc ký

A.1 Nhận xét ban đầu

Do thiết bị (8.8) của các phòng thử nghiệm có thể khác nhau, không có hướng dẫn áp dụng chung cho phân tích sắc ký. Các thông số dưới đây đã được thử nghiệm thành công và sử dụng

A.2 Sắc ký lớp mỏng (TLC)

Bản (HPTLC):	Bản (HPTLC): Bản (HPTLC): silica gel 60 với chất chỉ thị phát huỳnh quang F254, 20 cm x 10 cm
Thể tích mẫu chấm:	Thể tích mẫu chấm: Thể tích mẫu chấm: (2 đến 5) μl , dạng điểm
Dung môi pha động 1:	Dung môi pha động 1: Dung môi pha động 1: clorofom/axit axetic (90 + 10) phần thể tích
Thuốc thử 1:	Đối với sự hình thành NO_x , đặt trong buồng trống một cốc có mở với khoảng 1 ml dung dịch axit sulfuric và thêm một thìa nhỏ natri nitrit rắn. Đóng cửa buồng và để phản ứng xảy ra. Đặt bản khô vào trong buồng. Sau 5 min, lấy bản ra và làm khô trong dòng khí lạnh. Đối với sự hình thành NO_x , đặt trong buồng trống một cốc có mở với khoảng 1 ml dung dịch axit sulfuric và thêm một thìa nhỏ natri nitrit rắn. Đóng cửa buồng và để phản ứng xảy ra. Đặt bản khô vào trong buồng. Sau 5 min, lấy bản ra và làm khô trong dòng khí lạnh. Đối với sự hình thành NO_x , đặt trong buồng trống một