

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 7535-3:2018

ISO 17226-3:2011

Xuất bản lần 1

**DA – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG FORMALDEHYT –
PHẦN 3: XÁC ĐỊNH FORMALDEHYT THOÁT RA TỪ DA**

*Leather. Chemical determination of formaldehyde content –
Part 3: Determination of formaldehyde emissions from leather*

HÀ NỘI - 2018

Lời nói đầu

TCVN 7535-3:2018 hoàn toàn tương đương với ISO 17226-3:2011.

TCVN 7535-3:2018 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 7535 (ISO 17226), *Da – Xác định hàm lượng formaldehyt* gồm các tiêu chuẩn sau:

- TCVN 7535-1:2010 (ISO 17226-1:2008), *Phần 1: Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao*
- TCVN 7535-2:2010 (ISO 17226-2:2008), *Phần 2: Phương pháp so màu*
- TCVN 7535-3:2018 (ISO 17226-3:2011), *Phần 3: Xác định formaldehyt thoát ra từ da*

Da – Xác định hàm lượng formaldehyt – Phần 3: Xác định formaldehyt thoát ra từ da

*Leather – Chemical determination of formaldehyde content –
Part 3: Determination of formaldehyde emissions from leather*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định formaldehyt thoát ra từ da. Phương pháp này dựa trên phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Đây là phương pháp chọn lọc và cũng cho phép phát hiện được sự thoát ra của các aldehyt và xeton có khối lượng phân tử thấp.

Tiêu chuẩn này quy định sự giải phóng formaldehyt đối với pha khí. Do đó, kết quả thu được không so sánh được với kết quả thu được khi xác định theo phương pháp được quy định trong TCVN 7535-1 (ISO 17226-1) và TCVN 7535-2 (ISO 17226-2) dựa trên việc chiết với nước.

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 7115:2007 (ISO 2419 : 2006), *Da - Phép thử cơ lý - Chuẩn bị và ổn định mẫu thử*

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

TCVN 10048 (ISO 4684), *Da – Phép thử hóa – Xác định chất bay hơi.*

3 Nguyên tắc

Mẫu thử với kích thước xác định được treo ở trên nước khử khoáng trong một chai đậy kín và gia nhiệt tại nhiệt độ không đổi trong thời gian quy định. Sau đó chai được để nguội và formaldehyt hấp thụ trong nước sẽ được phân tích. Nước được trộn với 2,4-dinitrophenylhydrazin, trong đó, aldehyt và xeton phản ứng cho các hydrazone tương ứng. Các chất này được tách bằng phương pháp HPLC pha đảo, được phát hiện tại bước sóng 360 nm và được định lượng.

4 Hóa chất

Trừ khi có qui định khác, chỉ sử dụng hóa chất có độ tinh khiết cấp phân tích đã được công nhận. Nước loại 3 theo TCVN 4851 (ISO 3696). Tất cả các dung dịch là dung dịch nước.

4.1 Hóa chất đối với dung dịch formaldehyt gốc

4.1.1 Dung dịch formaldehyt, khoảng 37 % (phần khối lượng).

4.1.2 Dung dịch iot, 0,05 mol/l, nghĩa là 12,68 g iot/l

4.1.3 Dung dịch natri hydroxit, 2,0 mol/l.

4.1.4 Dung dịch axit sulfuric, 2,0 mol/l

4.1.5 Dung dịch natri thiosulfat, 0,1 mol/l

4.1.6 Dung dịch hồ tinh bột, 1 %, nghĩa là 1 g trong 100 ml nước.

4.2 Hóa chất đối với phương pháp HPLC

4.2.1 Dung dịch dinitrophenylhydrazin (DNPH), chứa 0,3 g DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazin) hòa tan trong 100 ml axit *o*-phosphoric đậm đặc (85 % phần khối lượng); (DNPH được kết tinh lại từ 25 % phần khối lượng, axetonitril trong nước).

4.2.2 Axetonitril.

5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ thông thường và, các thiết bị, dụng cụ sau.

5.1 Chai polyetylen 1 l có móc gắn liền vào nắp (xem Hình 1). Móc được làm bằng thép không gỉ, được gắn vào mặt trong của nắp chai thử.

5.2 Bình định mức, dung tích 10 ml, 500 ml và 1000 ml.

5.3 Bình Erlenmayer, dung tích 100 ml và 250 ml.

5.4 Pipet, dung tích 5 ml và 50 ml.

5.5 Tủ sấy, có khả năng duy trì tại nhiệt độ $(60 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

5.6 Cân phân tích, cân được chính xác đến 1 mg.

5.7 Hệ thống HPLC với bộ phát hiện UV, ví dụ 360 nm.

5.8 Dao dập, phù hợp với TCVN 7115 (ISO 2419), để cắt mẫu thử kích thước (100 x 40) mm.

5.9 **Dụng cụ đục lỗ**, cho lỗ đường kính từ 3 mm đến 4 mm.

5.10 **Màng lọc**, polyamit, 0,45 μm .

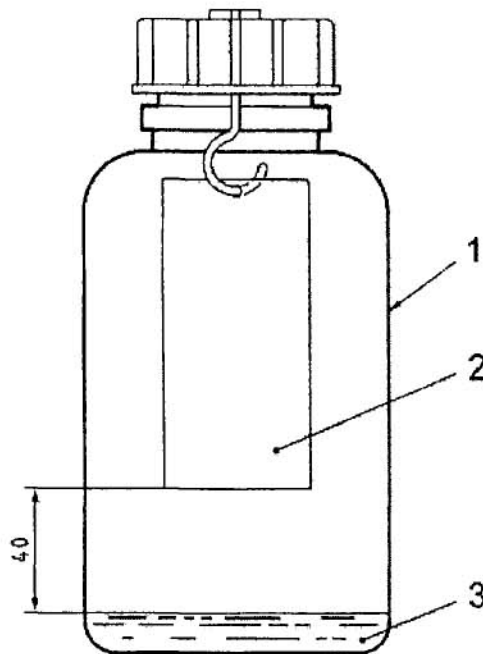
6 Phương pháp

6.1 Quy trình xác định formaldehyt trong dung dịch gốc

6.1.1 Chuẩn bị dung dịch formaldehyt gốc

Dùng pipet lấy 5 ml dung dịch formaldehyt (4.1.1) vào bình định mức 1 000 ml (5.2) có chứa khoảng 100 ml nước, sau đó làm đầy đến vạch định mức bằng nước khử khoáng. Dung dịch này là dung dịch formaldehyt gốc.

Kích thước tính bằng milimét



CHÚ DẪN

- 1 chai polyetylen
- 2 mẫu
- 3 nước

Hình 1 – Chai polyetylen với mẫu thử và nước

6.1.2 Xác định

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch này cho vào trong bình Erlenmayer 250 ml (5.3) và trộn đều với 50 ml dung dịch iot (4.1.2). Thêm dung dịch natri hydroxit (4.1.3) cho đến khi hỗn hợp chuyển sang màu vàng. Để hỗn hợp phản ứng trong 15 min \pm 1 min tại nhiệt độ từ 18 °C đến 26 °C, sau đó, vừa khuấy vừa cho thêm 15 ml axit sulfuric (4.1.4).

TCVN 7535-3:2018

Sau khi cho thêm 2 ml dung dịch hồ tinh bột (4.1.6), chuẩn độ iot dư bằng natri thiosulfat (4.1.5) cho đến khi chuyển màu. Thực hiện ba phép xác định riêng biệt. Chuẩn độ ít nhất hai dung dịch trắng theo cùng cách trên.

$$\rho_{FA} = \frac{(V_0 - V_1) \times c_1 \times M_{FA}}{2}$$

Trong đó

ρ_{FA}	là nồng độ của dung dịch formaldehyt gốc, tính bằng miligam trên 10 ml (mg/10 ml)
V_0	là thể tích của dung dịch thiosulfat cho dung dịch trắng, tính bằng mililit (ml);
V_1	là thể tích của dung dịch thiosulfat cho dung dịch mẫu, tính bằng mililit;
M_{FA}	là khối lượng phân tử tương đối của formaldehyt, 30,02 g/mol;
c_1	là nồng độ của dung dịch thiosulfat, tính bằng mol trên lít (mol/l).

6.2 Qui trình xác định formaldehyt thoát ra bằng phương pháp HPLC

6.2.1 Vận chuyển và bảo quản da đối với phương pháp HPLC

Để tránh nhiễm bẩn chéo và thất thoát formaldehyt trong suốt quá trình vận chuyển và bảo quản, các mẫu da phải được để trong túi nhựa trơ kín khí được hàn kín.

CHÚ THÍCH Túi polyetylen nhiều lớp trắng kim loại bên trong là phù hợp.

6.2.2 Lấy mẫu

Lấy sáu mẫu thử kích thước (100 x 40) mm, theo TCVN 7117 (ISO 2418) và dùng dao dập (5.8) phù hợp với TCVN 7115 (ISO 2419). Sử dụng năm mẫu thử này để xác định formaldehyt thoát ra. Sử dụng mẫu thử thứ sáu để xác định chất bay hơi.

Đề treo các mẫu thử từ 1 đến 5, trên mỗi mẫu đục một lỗ kích thước từ 3 mm đến 4 mm gần chính giữa và cách mép trên của mỗi mẫu 10 mm.

6.2.3 Xác định chất bay hơi

Nếu yêu cầu tính kết quả theo khối lượng khô, sử dụng mẫu thử sáu để xác định chất bay hơi theo TCVN 10048 (ISO 4684). Không nghiền hoặc cắt mẫu thử.

6.2.4 Xác định formaldehyt thoát ra

Cân năm mẫu thử chính xác đến 0,01 g.

Dùng pipet lấy 50 ml nước khử khoáng cho vào từng chai polyetylen 1 l đã được làm sạch và sấy khô. Treo mẫu vào mỗi móc của 5 chai và đậy kín.

Dùng pipet lấy 50 ml nước khử khoáng cho vào một chai polyetylen 1 l sạch. Đậy chặt chai mà không có mẫu thử. Sử dụng chai cho phép thử trắng.

Ngay khi gắn kín chai, cho vào tủ sấy gia nhiệt tại nhiệt độ (60 ± 2) °C trong (180 ± 15) min.

Lấy các chai ra khỏi tủ sấy và để nguội đến nhiệt độ phòng trong khoảng 1h. Sau đó lấy mẫu thử da ra khỏi chai và phân tích ngay formaldehyt hấp thụ trong nước theo 6.2.5.

6.2.5 Phản ứng với DNPH

Dùng pipet lấy 4,0 ml axetonitril (4.2.2), 5,0 ml nước từ chai polyetylen (5.1) và 0,5 ml dung dịch DNPH (4.2.1) vào bình định mức 10 ml (5.2). Thêm nước khử khoáng vào bình đến vạch định mức và dùng tay lắc nhanh để trộn hỗn hợp. Để yên hỗn hợp ít nhất 60 min, nhưng không quá 180 min. Sau khi lọc qua màng lọc (5.10), phân tích mẫu sử dụng HPLC. Nếu nồng độ nằm ngoài giới hạn hiệu chuẩn, lấy lượng ít hơn.

6.2.6 Điều kiện HPLC

Các điều kiện này chỉ là khuyến nghị. Phương pháp sử dụng phải được xác nhận lại bằng xác định tỉ lệ thu hồi.

Hệ thống sắc ký phải được kiểm tra hàng ngày, tốt nhất sử dụng mẫu có chứa 2 mg formaldehyt/l, để xác định tỉ lệ thu hồi. Hàm lượng mẫu phải được xác định theo qui trình hiệu chuẩn qui định.

Tốc độ dòng	1,0 ml/min
Pha động:	Axetonitril/nước, 60:40
Cột tách:	Cột pha đảo C18 có cột điều chế (1 cm, RP18)
Bước sóng phát hiện UV:	360 nm
Thể tích bơm:	20 µl

6.2.7 Hiệu chuẩn HPLC

Dùng pipet lấy 0,5 ml dung dịch formaldehyt gốc thu được trong 6.1.1, với hàm lượng formaldehyt định sẵn chính xác, cho vào bình định mức 500 ml (5.2), có sẵn khoảng 100 ml nước. Trộn và làm đầy đến vạch định mức bằng nước, và trộn lại. Dung dịch này là dung dịch chuẩn để hiệu chuẩn, nghĩa là dung dịch chuẩn có nồng độ formaldehyt khoảng 2 µg/ml.

Cho vào sáu bình định mức 10 ml (5.2), mỗi bình 4 ml axetonitril (4.2.2), sau đó lần lượt cho thêm một dãy dung dịch chuẩn nồng độ 0,25 ml; 0,5 ml; 1,0 ml; 2,0 ml; 3,0 ml; 5,0 ml. Ngay sau khi thêm dung dịch formaldehyt, trộn từng bình và cho thêm 0,5 ml dung dịch DNPH (4.2.1). Làm đầy đến vạch mức bằng nước khử khoáng và trộn. Sau ít nhất 60 min, nhưng không quá 180 min, phân tích các mẫu sử dụng HPLC sau khi lọc qua màng lọc (5.10). Ảnh hưởng của việc hiệu chuẩn qua việc xây dựng giản đồ diện tích pic formaldehyt sinh ra theo nồng độ tính bằng µg/10 ml.

6.2.8 Tính hàm lượng formaldehyt có trong mẫu da

$$w_{FA} = \frac{(A_{mẫu} - A_{mẫu\ trắng}) \times 10}{m \times b} \quad (2)$$

Trong đó

- w_{FA} là lượng formaldehyt thoát ra, tính bằng miligam trên kilôgam (mg/kg), làm tròn đến 0,1 mg/kg;
- $A_{mẫu}$ là diện tích mẫu da được xác định bằng phương pháp HPLC với bộ phát hiện UV;
- $A_{mẫu\ trắng}$ là diện tích của mẫu trắng được xác định bằng HPLC với bộ phát hiện UV;
- b là độ dốc của đường cong hiệu chuẩn (10 ml/μg);
- D là hệ số pha loãng, tính bằng mililit (ml), thường là 1; việc pha loãng là cần thiết nếu diện tích xác định của mẫu nằm ngoài phạm vi đường cong hiệu chuẩn;
- m là khối lượng của mẫu da được cân, tính bằng gam (g).

7 Biểu thị kết quả

Biểu thị nồng độ formaldehyt chính xác đến 0,1 mg/kg dựa trên khối lượng mẫu da được thử.

Nếu kết quả được báo cáo theo khối lượng khô, nhân kết quả trên với hệ số $100/(100-w)$, trong đó w là hàm lượng ẩm, tính bằng phần trăm, theo TCVN 10048 (ISO 4684). Nếu kết quả được biểu thị theo khối lượng khô, phải nêu chi tiết trong báo cáo thử nghiệm.

Nếu có giá trị đơn lẻ chênh giá trị trung bình quá 20 %, thì phải tiến hành thử thêm hai mẫu thử.

8 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm bao gồm các thông tin sau:

- a) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) loại, nguồn gốc và tên mẫu da được phân tích;
- c) giá trị trung bình của formaldehyt thoát ra, tính bằng miligam trên kilôgam, làm tròn đến 0,1 mg/kg;
- d) nếu yêu cầu, giá trị trung bình của formaldehyt thoát ra, tính bằng miligam trên kilôgam, làm tròn đến 0,1 mg/kg, được tính theo khối lượng khô và chất bay hơi tính bằng phần trăm;
- e) số lượng mẫu được thử;
- f) bất kỳ sai khác nào so với qui trình phân tích, cụ thể các bước thực hiện bổ sung;
- g) ngày thử;
- h) nếu các kết quả được xác định theo khối lượng khô, thì phải nêu trong báo cáo chi tiết này và báo cáo khối lượng khô của mẫu.