TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 7535-2:2010
ISO 17226-2:2008

Xuất bản lần 1

DA – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG FORMALDEHYT BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC – PHẦN 2: PHƯƠNG PHÁP SO MÀU

Leather – Chemical determination of formaldehyde content –
Part 2: Method using colorimetric analysis

HÀ NỘI - 2010

Lời nói đầu

TCVN 7535-2:2010 thay thế TCVN 7535:2005.

TCVN 7535-2:2010 hoàn toàn tương đương với ISO 17226-2:2008 và bản đính chính kỹ thuật 1:2009.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 7535 *Da – Xác định hàm lượng formaldehyt bằng phương pháp hóa học* gồm hai phần:

- 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, Cor 1:2009), *Phần 2: Phương pháp so màu*.

TCVN 7535-2:2010 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.

Da – Xác định hàm lượng formaldehyt bằng phương pháp hóa học –
Phần 2: Phương pháp so màu

Leather – Chemical determination of formaldehyde content –
Part 2: Method using colorimetric analysis

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định formaldehyt tự do và formaldehyt giải phóng có trong da. Phương pháp này dựa trên phép so màu.

Hàm lượng formaldehyt thu được là lượng formaldehyt tự do và formaldehyt được chiết qua việc thủy phân có trong nước chiết từ da ở các điều kiện chuẩn.

Phương pháp này không có tính chọn lọc hoàn toàn đối với fomaldehyt. Các hợp chất khác như thuốc nhuộm đã chiết có thể gây nhiễu do cũng hấp thụ ở 412 nm.

2 Sự phù hợp

Khi so sánh với TCVN 7535-1 (ISO 17226-1), hai phương pháp phân tích này phải đưa ra những xu hướng tương tự nhau nhưng không nhất thiết phải có kết quả hoàn toàn giống nhau. Bởi vậy, trong trường hợp có tranh chấp, ưu tiên sử dụng phương pháp trong TCVN 7535-1 (ISO 17226-1) hơn.

3 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 dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm - Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*

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

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

TCVN 7535-1 (ISO 17226-1), *Da – Xác định hàm lượng formaldehyt bằng phương pháp hóa học – Phần 1: Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao*

ISO 4684, *Leather – Chemical tests – Determination of volatile matter* (Da – Phép thử hoá học – Xác định chất bay hơi)

4 Nguyên tắc

Mẫu thử da được tách rửa bằng dung dịch tẩy ở 40 °C. Nước rửa giải được xử lý bằng axetylaxeton, nhờ đó formaldehyt phản ứng để tạo ra một hợp chất có màu vàng (3,5-diaxetyl-1,4-dihydrolutidin). Đo độ hấp thụ của hợp chất này ở 412 nm. Lượng formaldehyt tương ứng với giá trị độ hấp thụ của mẫu thử thu được từ đường cong hiệu chuẩn được xác định dưới các điều kiện tương tự.

5 Thuốc thử

Chỉ sử dụng các thuốc thử có cấp độ phân tích đã biết, trừ khi có qui định khác. Nước phải là loại 3 theo TCVN 4851:1989 (ISO 3696:1987). Tất cả các dung dịch là dung dịch nước.

5.1 Thuốc thử cho dung dịch formaldehyt gốc

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

5.1.2 Dung dịch iot, 0,05 mol/l, nghĩa là 12,68 g iot trên lít.

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

5.1.4 Dung dịch axit sulfuric, 2,0 mol/l.

5.1.5 Dung dịch natri thiosulfat, 0,1 mol/l.

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

5.2 Thuốc thử cho phương pháp so màu

5.2.1 Dung dịch natri dodecylsulphonat (chất tẩy), 0,1 %, 1 g trong 1 000 ml nước.

5.2.2 Dung dịch 1, 150 g amoni axetat + 3 ml axit axetic băng + 2 ml axetylaxeton (pentan-2,4-dion, CAS 123-54-6) trong 1 000 ml nước.

Chuẩn bị dung dịch trong ngày và để ở chỗ tối. (dung dịch này nhạy với ánh sáng)

5.2.3 Dung dịch 2, 150 g amoni axetat + 3 ml axit axetic băng trong 1 000 ml nước.

5.2.4 Dung dịch dimedon, 5 g dimedon[1)] trong 1 000 ml nước.

Dimedon không thể hoà tan dễ dàng trong nước tinh khiết. Trong trường hợp này, có thể hoà tan dimedon trong một lượng nhỏ etanol và sau đó thêm nước đến thể tích yêu cầu.

6 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng thiết bị phòng thí nghiệm thông thường, đặc biệt là những thiết bị, dụng cụ sau.

[1)] Dimedon (CAS 126-81-8) hoặc tên là 5,5'-dimetyl-1,3-cyclohexandion.

6.1 **Bình định mức**, có dung tích 10 ml, 50 ml, 1 000 ml.

6.2 **Bình Erlenmeyer**, có dung tích 25 ml, 100 ml và 250 ml.

6.3 **Phễu lọc có màng lọc sợi thủy tinh**, GF8 (hoặc **phễu lọc thủy tinh** G3, đường kính từ 70 mm đến 100 mm).

6.4 **Thiết bị cách thủy**, kiểm soát nhiệt tĩnh đến 40 °C ± 0,5 °C, được lắp với máy lắc hoặc máy khuấy bình.

6.5 **Nhiệt kế**, chia độ đến 0,1 °C trong khoảng từ 20 °C đến 50 °C.

6.6 **Cân phân tích**, cân chính xác đến 0,1 mg.

6.7 **Quang phổ kế**, có các cuvét thích hợp, có khả năng đo độ hấp thụ ở 412 nm.

Nên dùng cuvét có độ dày là 20 mm.

7 Cách tiến hành

7.1 Qui trình xác định formaldehyt trong dung dịch gốc

7.1.1 Chuẩn bị dung dịch formaldehyt gốc

Dùng pipet lấy 5 ml dung dịch formaldehyt (5.1.1) cho vào bình định mức 1 000 ml (6.1) có chứa khoảng 100 ml nước. Sau đó thêm nước đã khử khoáng vào bình đến vạch mức. Dung dịch này là dung dịch formaldehyt gốc.

7.1.2 Cách xác định

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch formaldehyt gốc cho vào bình Erlenmeyer 250 ml (6.2) và trộn với 50 ml dung dịch iot (5.1.2). Thêm natri hydroxit (5.1.3) vào cho đến khi hỗn hợp chuyển sang màu vàng. Để hỗn hợp phản ứng trong 15 min ± 1 min ở 18 °C đến 26 °C và sau đó vừa khuấy dung dịch vừa thêm 15 ml axit sulfuric (5.1.4).

Sau khi thêm 2 ml dung dịch hồ tinh bột (5.1.6), chuẩn độ lượng iot dư bằng natri thiosulfat (5.1.5) cho đến khi đổi màu. Tiến hành ba lần xác định riêng rẽ. Chuẩn độ ít nhất hai dung dịch trắng theo cách tương tự.

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

trong đó

ρ_{FA} là nồng độ dung dịch formaldehyt gốc, tính bằng miligam trên 10 ml (mg/10 ml);

V_0 là thể tích dung dịch thiosulfat dùng để chuẩn độ dung dịch trắng, tính bằng mililít (ml);

V_1 là thể tích dung dịch thiosulfat dùng để chuẩn độ dung dịch mẫu thử, tính bằng mililít (ml);

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).

7.2 Qui trình xác định formaldehyt có trong da bằng phương pháp so màu

7.2.1 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Nếu có thể, lấy mẫu theo TCVN 7117 (ISO 2418). Nếu không thể lấy mẫu theo TCVN 7117 (ISO 2418) (ví dụ, da lấy từ sản phẩm đã hoàn thiện như giầy, quần áo), thì chi tiết của việc lấy mẫu phải ghi trong báo cáo thử nghiệm. Nghiền da theo TCVN 7126 (ISO 4044).

Nếu kết quả được biểu thị dựa trên chất khô, thì thử thêm một mẫu thử của cùng loại da đó theo ISO 4684 sao cho có thể tính toán được hàm lượng ẩm.

7.2.2 Chiết

Cân 2 g ± 0,1 g da cho vào một lọ phù hợp. Dùng pipet lấy 50 ml dung dịch tẩy (5.2.1) cho vào bình Erlenmeyer 100 ml (6.2) và làm nóng dung dịch đến 40 °C. Chuyển lượng da đã được cân trước vào bình, sau đó đậy kín bằng nút thủy tinh (xem phần dưới). Khuấy hỗn hợp trong bình hoặc lắc nhẹ ở 40 °C ± 0,5 °C trên thiết bị cách thủy (6.4) trong 60 min ± 2 min. Dung dịch chiết đã làm nóng được lọc chân không ngay qua phễu lọc thuỷ tinh (6.3) rồi cho vào bình. Làm mát dung dịch lọc trong bình kín xuống nhiệt độ phòng (18 °C đến 26 °C).

Không được thay đổi tỷ lệ da/dung dịch. Việc chiết và phân tích phải được thực hiện trong cùng một ngày.

7.2.3 Phản ứng với axetylaxeton

7.2.3.1 Dùng pipet lấy 5 ml dung dịch lọc thu được theo 7.2.2 cho vào bình Erlenmeyer 25 ml (6.2) và thêm 5 ml dung dịch 1 (5.2.2). Đậy bình Erlenmeyer bằng nút thủy tinh. Khuấy dung dịch trong 30 min ± 1 min ở nhiệt độ 40 °C ± 1 °C. Sau khi làm mát (trong bóng tối), đo độ hấp thụ quang phổ ở 412 nm đối chiếu với dung dịch trắng được tạo ra từ hỗn hợp 5 ml dung dịch tẩy (5.2.1) + 5 ml dung dịch 1 (5.2.2). Độ hấp thụ này được ký hiệu là Ep.

Để xác định độ hấp thụ sinh ra từ màu sắc ban đầu của dung dịch lọc thu được theo 7.2.2, dùng pipét lấy 5 ml dung dịch lọc (7.2.2) cho vào bình Erlenmeyer 25 ml (6.2) và thêm 5 ml dung dịch 2 (5.2.3). Sau đó áp dụng phương pháp tương tự như với mẫu thử. Độ hấp thụ này được ký hiệu là E_e.

7.2.3.2 Lấy một phần phân ước nhỏ hơn đối với mẫu da có hàm lượng formaldehyt cao (> 75 mg/kg).

Tạo các phần phân ước từ nhỏ hơn 5 ml lên đến 5 ml bằng nước.

Ví DỤ Hàm lượng formaldehyt khoảng 500 mg/kg.

Qui trình: Dùng pipét lấy 0,5 ml dung dịch lọc (7.2.2) cho vào bình Erlenmeyer 25 ml (6.2), thêm 4,5 ml nước. Sau đó thực hiện qui trình này như mô tả trong 7.2.3.1.

7.2.4 Kiểm tra thuốc thử không có formaldehyt

Đo độ hấp thụ của 5 ml dung dịch tẩy (5.2.1) + 5 ml dung dịch 1 (5.2.2) so với 5 ml dung dịch tẩy (5.2.1) + 5 ml nước. Độ hấp thụ đo được phải không lớn hơn 0,025 (đo với cuvét 20 mm ở 412 nm).

7.2.5 Thử các hợp chất khác có khả năng tạo màu với axetylaxeton

Trộn 5 ml dung dịch lọc thu được theo 7.2.2 với 1 ml dung dịch dimedon (5.2.4) và làm nóng đến 40 °C ± 1 °C trong 10 min ± 1 min. Thêm 5 ml dung dịch 1 (5.2.2) và giữ hỗn hợp ở 40 °C ± 1 °C trong 30 min ± 1 min. Trong lúc làm mát xuống nhiệt độ phòng, dùng quang phổ kế đo độ hấp thụ ở 412 nm đối chiếu với một dung dịch tương tự có chứa 5 ml dung dịch 2 (5.2.3) thay cho dung dịch 1 (5.2.2). Độ hấp thụ này phải nhỏ hơn 0,05 (đo với cuvét 20 mm) khi phát hiện formaldehyt có trong quá trình đo mẫu thử da.

Trong trường hợp độ hấp thụ lớn hơn 0,05, thực hiện qui trình theo TCVN 7535-1 (ISO 17226-1). Nếu không thể thực hiện qui trình theo TCVN 7535-1 (ISO 17226-1), phải ghi chú thích trong báo cáo thử nghiệm về ảnh hưởng mà các hợp chất khác đã được phát hiện trong khi phân tích có thể tạo ra hiệu ứng dương đối với formaldehyt.

7.2.6 Hiệu chuẩn

Dùng pipét lấy 3 ml dung dịch formaldehyt gốc thu được theo 7.1.1 với lượng formaldehyt đã biết chính xác cho vào bình định mức 1 000 ml (6.1), trong bình đã có 100 ml nước. Trộn đều hỗn hợp và cho thêm nước đến vạch mức và trộn kỹ lại. Dung dịch này là dung dịch chuẩn dùng để hiệu chuẩn, nghĩa là dung dịch chuẩn có nồng độ khoảng 6 µg/ml.

Từ dung dịch này, dùng pipét lấy 3 ml, 5 ml, 10 ml, 15 ml, 20 ml, và 25 ml cho vào các bình định mức 50 ml (6.1) riêng biệt và thêm nước đến vạch mức. Các dung dịch này có khoảng nồng độ formaldehyt từ 0,4 µg/ml đến 3,0 µg/ml. (nồng độ này tương ứng với khoảng nồng độ formaldehyt có trong da từ 9 mg/kg đến 75 mg/kg da dưới các điều kiện đã cho. Đối với nồng độ cao hơn, sử dụng phần phân ước nhỏ hơn của dung dịch lọc.)

Từ sáu dung dịch này, dùng pipét lấy mỗi dung dịch 5 ml và trộn với 5 ml dung dịch 1 (5.2.2) cho vào bình Erlenmeyer 25 ml (6.2). Làm nóng hỗn hợp đến 40 °C ± 1 °C và lắc ở nhiệt độ này trong 30 min ± 1 min.

Trong lúc làm mát xuống nhiệt độ phòng (tránh ánh sáng), dùng quang phổ kế đo độ hấp thụ ở 412 nm đối chiếu với dung dịch trắng bao gồm 5 ml dung dịch 1 (5.2.2) và 5 ml nước.

Trước khi đo, đặt quang phổ kế (6.7) về điểm "0" với mẫu trắng [5 ml dung dịch 1 (5.2.2) và 5 ml nước], đã được xử lý ở cùng điều kiện như với các dung dịch hiệu chuẩn.

Vẽ đồ thị giữa nồng độ tính bằng microgam trên mililít (µg/ml) trên đồ thị hiệu chuẩn tương ứng với độ hấp thụ đo được, trục x: nồng độ tính bằng microgam trên mililít (µg/ml), trục y: độ hấp thụ.

7.2.7 Tính toán hàm lượng formaldehyt có trong mẫu thử da

$$w_p = \frac{(E_p - E_e) \times V_o \times V_f}{F \times m \times V_a}$$

trong đó

w_p là nồng độ formaldehyt có trong mẫu thử, được làm tròn đến 0,1 mg/kg, tính bằng miligam trên kilogam (mg/kg);

E_p là độ hấp thụ của dung dịch lọc sau khi phản ứng với axetylaxeton;

E_e là độ hấp thụ của dung dịch lọc (màu ban đầu);

V_o là thể tích dung dịch rửa giải, tính bằng mililít (ml) (*điều kiện chuẩn: 50 ml*);

V_a là phần phân ước lấy từ dung dịch lọc, tính bằng mililít (ml) (*điều kiện chuẩn: 5 ml*);

V_f là thể tích dung dịch thu được theo 7.2.3 sau khi phản ứng, tính bằng mililít (ml) (*điều kiện chuẩn: 10 ml*);

F là gradient của đường cong hiệu chuẩn (y/x), tính bằng mililít trên microgam (ml/µg);

m là khối lượng của da, tính bằng gam (g).

7.2.8 Pha mẫu và tỷ lệ thu hồi

Dùng pipét lấy 2,5 ml dung dịch lọc thu được theo 7.2.2 cho vào từng bình trong hai bình định mức 10 ml (6.1). Cho vào bình định mức một lượng dung dịch formaldehyt chuẩn đã xác định chính xác để hiệu chuẩn (7.2.6) để thu được nồng độ xấp xỉ nồng độ phát hiện được trong mẫu thử (xem ví dụ bên dưới). Thêm nước vào hai bình định mức đến vạch mức.

Nếu lượng formaldehyt có trong da nhỏ hơn 20 mg/kg, lấy phần phân ước 5 ml thay cho 2,5 ml.

VÍ DỤ Nếu lượng formaldehyt có trong mẫu thử da là 30 mg/kg, thì pha với 0,5 ml dung dịch formaldehyt chuẩn (7.2.6).

Chuyển lượng dung dịch trong các bình định mức sang các bình Erlenmeyer 25 ml (6.2) riêng biệt. Thêm 5 ml dung dịch 1 (5.2.2) và khuấy trong 30 min ± 1 min ở 40 °C ± 1 °C.

Sau khi làm mát (tránh ánh sáng), tiến hành đo độ hấp thụ ở 412 nm đối chiếu với dung dịch trắng được pha từ 5 ml dung dịch tẩy (5.2.1) + 5 ml dung dịch 2 (5.2.3). Độ hấp thụ của mẫu thử đã pha ký hiệu là E_A. Độ hấp thụ của mẫu thử không pha ký hiệu là E_P.

$$R_R = \frac{(E_A - E_P)\times 100}{E_{ZU}}$$

trong đó

E_A là độ hấp thụ của mẫu thử đã pha;

E_P là độ hấp thụ của mẫu thử không pha;

R_{ZU} là độ hấp thụ dự kiến của lượng formaldehyt thêm vào (từ đồ thị hiệu chuẩn);

R_R là tỷ lệ thu hồi, được làm tròn đến 0,1 %, tính bằng phần trăm.

Nếu tỷ lệ thu hồi (R_R) không nằm trong khoảng giữa 80 % và 120 %, phải phân tích lại mẫu.

8 Biểu thị kết quả

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

Nếu kết quả được biểu thị dựa trên cơ sở chất khô, nhân kết quả trên với hệ số 100/(100 -- *w*), trong đó *w* là hàm lượng ẩm tính bằng phần trăm (%) xác định theo ISO 4684. Nếu kết quả được biểu thị dựa trên cơ sở chất khô, thì ghi rõ trong báo cáo thử nghiệm.

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các nội dung sau:

a) viện dẫn tiêu chuẩn này;

b) loại, nguồn gốc và mô tả mẫu da được phân tích và phương pháp lấy mẫu đã sử dụng;

c) qui trình phân tích đã sử dụng;

d) kết quả phân tích hàm lượng formaldehyt;

e) bất kỳ sai lệch nào so với qui trình phân tích, đặc biệt là thực hiện các bước thêm vào;

f) ngày thử nghiệm;

g) nếu kết quả được xác định dựa trên cơ sở chất khô thì phải ghi trong báo cáo thử nghiệm.

Phụ lục A
(tham khảo)

Độ chụm: độ tin cậy của phương pháp so màu

Số liệu ở trong Bảng A.1 thu được từ thử nghiệm liên phòng với 15 phòng thử nghiệm các mẫu thử da có lượng formaldehyt chưa biết.

Bảng A.1 – Số liệu độ tin cậy của phương pháp so màu

Mẫu thử da	Hàm lượng formaldehyt trung bình mg/kg	Độ lặp lại *r* mg/kg	Độ tái lập *R* mg/kg	Tỷ lệ thu hồi %
A	9,49	1,74	3,86	96
B	19,14	2,23	7,10	94
C	30,41	2,94	8,52	98