

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 11569:2016

Xuất bản lần 1

**KEO DÁN GỖ -
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG FORMALDEHYDE TỰ DO**

Wood adhesives - Determination of free formaldehyde tự do

HÀ NỘI - 2016

Mục lục

1	Phạm vi áp dụng.....	5
2	Tài liệu viện dẫn	6
3	Thuật ngữ và định nghĩa.....	6
4	Phương pháp thử.....	6
4.1	Lựa chọn phương pháp.....	6
4.2	Phương pháp hydroxylamin hydrochloride	7
4.3	Phương pháp sulfit.....	9
4.4	Phương pháp kali cyanide.....	12
4.5	Phương pháp sắc ký lỏng.....	15
5	Báo cáo thử nghiệm	24
	Phụ lục A (Tham khảo) Sự phù hợp của các phương pháp cho những loại keo khác nhau.....	25
	Phụ lục B (Tham khảo) Loại bỏ Hg^{2+} và CN^- từ dư lượng thủy ngân và cyanide.....	26
	Thư mục tài liệu tham khảo	27

Lời nói đầu

TCVN 11569:2016 do Viện Nghiên cứu Công nghiệp rừng - Viện Khoa học Lâm nghiệp Việt Nam biên soạn, Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Keo dán gỗ -

Xác định hàm lượng formaldehyde tự do

Wood adhesives -

Determination of free formaldehyde content

CẢNH BÁO

Phương pháp kali cyanide và phương pháp sắc ký lỏng quy định trong tiêu chuẩn này có sử dụng hoá chất, vật liệu độc hại. Tiêu chuẩn này không liệt kê các vấn đề về an toàn (nếu có) liên quan đến quá trình sử dụng. Người sử dụng hai phương pháp trên có trách nhiệm thiết lập các bước thực hiện an toàn phù hợp và xác định khả năng áp dụng phương pháp dựa theo những giới hạn đã được quy định. (Xem TCVN 5507 : 2002 và TCVN 7289 : 2003 (ISO 3166 : 1976)).

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định 4 phương pháp xác định hàm lượng formaldehyde tự do trong các loại keo dán gỗ:

- Phương pháp hydroxylamin hydrochloride: được sử dụng đối với keo phenolic, bằng cách chuẩn độ điện thế trong dung dịch dùng dung môi nước hoặc dung dịch hữu cơ. Phương pháp này áp dụng với keo có hàm lượng formaldehyde tự do tối đa 15 % theo khối lượng. Với keo có hàm lượng formaldehyde tự do từ 15 % đến 30 % theo khối lượng, cần phải điều chỉnh nồng độ của các dung dịch thể tích chuẩn trong phương pháp.
- Phương pháp sulfit: được sử dụng với keo amino và keo furan. Phương pháp này áp dụng cho các loại keo là sản phẩm từ quá trình trùng ngưng ure và melamin với formaldehyde và keo furan từ quá trình trùng ngưng rượu furfuryl với formaldehyde mà không qua quá trình biến tính.
- Phương pháp kali cyanide (KCN): được sử dụng với keo ngưng tụ (keo được tổng hợp từ phản ứng trùng ngưng), bao gồm keo ure, keo furan, keo melamin và keo phenolic, cũng như keo hỗn hợp hoặc keo biến tính từ những loại keo này.
- Phương pháp sắc ký lỏng: được sử dụng với keo nhũ tương, bao gồm các loại keo nhũ tương acrylic, acrylonitril-butadien, carboxylated styren-butadien và polyvinyl acetat. Phương pháp xác định này cũng có thể áp dụng với các keo nhũ tương của những thành phần khác. Khoảng giới hạn phát hiện của phương pháp này là lượng formaldehyde từ 0,05 ppm đến 15 ppm. Keo nhũ tương phải được pha loãng để đạt giá trị này.

CHÚ THÍCH: Hàm lượng formaldehyde tự do trong keo được xác định theo tiêu chuẩn này là hàm lượng thực tế tại thời điểm thử nghiệm. Giá trị này không có mối liên hệ định lượng với hàm lượng formaldehyde tự do trong và sau quá trình sử dụng.

TCVN 11569 : 2016

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 2090 : 2007 (ISO 15528 : 2000), *Sơn, vecni và nguyên liệu cho sơn và vecni – Lấy mẫu.*

TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696 : 1987), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*

TCVN 7149 : 2007 (ISO 385 : 2005), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Buret.*

TCVN 7151 : 2010 (ISO 648 : 2008), *Dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh – Pipet một mức.*

ASTM D2194-02 : 2012, *Test Method for Concentration of Formaldehyde Solutions (Phương pháp thử nồng độ dung dịch formaldehyde).*

ASTM E180-99 : 1999, *Practice for Determining the Precision of ASTM Methods for Analysis and Testing of Industrial and Specialty Chemicals (Thực hành xác định độ chính xác của phương pháp thử ASTM cho phân tích và kiểm tra hoá chất công nghiệp và hoá chất chuyên dụng).*

ASTM E682-92 : 2011, *Practice for Liquid Chromatography – Terms and Relationships (Thực hành phương pháp sắc ký lỏng – Thuật ngữ và mối liên hệ).*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Tiêu chuẩn này sử dụng các thuật ngữ và định nghĩa nêu trong TCVN 11568 : 2016 và các thuật ngữ, định nghĩa sau:

3.1

Formaldehyde tự do (free formaldehyde)

Formaldehyde ở trạng thái không liên kết hoá học tồn tại dưới dạng: formaldehyde, formaldehyde dihydrat (dihydroxymethylen) hoặc polyoxymethylen.

4 Phương pháp thử

4.1 Lựa chọn phương pháp

Việc lựa chọn phương pháp xác định hàm lượng formaldehyde tự do trong từng loại keo dán gỗ được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1 – Lựa chọn phương pháp

Phương pháp	Các loại keo phù hợp cho phương pháp
Phương pháp hydroxylamin hydrochloride	Keo phenolic, keo furan ^a (không biến tính với keo ure hoặc keo melamin)
Phương pháp sulfit	Keo ure, keo melamin, keo furan ^a , keo ure-melamin, keo furan-ure.
Phương pháp kali cyanide ^b	Keo melamin-phenolic, keo ure-phenolic, keo ure-melamin-phenolic
Phương pháp sắc ký lỏng	Keo nhũ tương ^c acrylic, acrylonitril-butadien, carboxylated styren-butadien, polyvinyl acetat và keo nhũ tương của các thành phần khác
^a Xem Phụ lục A, Điều A.2 ^b Xem Phụ lục A, Điều A.3 ^c Xem Phụ lục A, Điều A.4	

4.2 Phương pháp hydroxylamin hydrochloride

4.2.1 Nguyên tắc

Formaldehyde được chuyển hoá thành oxim nhờ hydroxylamin hydrochloride. Acid hydrochloric hình thành trong suốt quá trình phản ứng được chuẩn độ bằng dung dịch natri hydroxide.

Phản ứng oxy hóa: $\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2\text{NOH} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$

4.2.2 Thuốc thử

Trong suốt quá trình phân tích, chỉ sử dụng các thuốc thử đã được công nhận và sử dụng nước có độ tinh khiết tối thiểu loại 3 theo TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696 : 1987).

4.2.2.1 Hydroxylamin hydrochloride, 10 % theo khối lượng dung dịch, điều chỉnh độ pH của dung dịch về 3,5 bằng dung dịch NaOH.

4.2.2.2 Natri hydroxide (NaOH), dung dịch chuẩn, có nồng độ 1 mol/l và 0,1 mol/l.

4.2.2.3 Acid hydrochloric (HCl), dung dịch chuẩn, có nồng độ 1 mol/l và 0,1 mol/l.

4.2.2.4 Methanol, không có aldehyde và keton.

4.2.2.5 2-Propanol, không có aldehyde và keton.

4.2.3 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị phòng thí nghiệm thông thường và dụng cụ thủy tinh, cùng với các thiết bị sau:

4.2.3.1 Cân phân tích, độ chính xác tới 0,1 mg.

4.2.3.2 Máy đo pH, độ nhạy đến 0,1 đơn vị pH, thiết bị gồm một điện cực chỉ thị thủy tinh và một điện cực mẫu calomel.

4.2.3.3 Máy khuấy từ.

4.2.3.4 Buret chia độ, với dung tích 10 ml và 25 ml, buret 25 ml sử dụng trong trường hợp lượng formaldehyde tự do lớn hơn 5 % theo khối lượng.

TCVN 11569 : 2016

4.2.4 Lấy mẫu

Lấy mẫu đại diện của sản phẩm để kiểm tra các tính chất được mô tả trong TCVN 2090 : 2007 (ISO 15528 : 2000).

4.2.5 Cách tiến hành

4.2.5.1 Mẫu thử

Cân khối lượng, chính xác đến 0,1 mg, cho vào cốc thủy tinh dung tích 250 ml, khối lượng mẫu thử từ 1 g đến 5 g, tùy thuộc vào hàm lượng formaldehyde tự do ước lượng (xem Bảng 2).

Bảng 2 - Khối lượng mẫu thử

Hàm lượng formaldehyde ước lượng (% theo khối lượng)	Khối lượng mẫu thử (g)
<2	5,0 ± 0,2
2 đến 4	3,0 ± 0,2
>4	1 đến 2

4.2.5.2 Cách xác định

Cho 50 ml methanol (4.2.2.4) hoặc 50 ml hỗn hợp có tỷ lệ 3 phần thể tích rượu 2-propanol (4.2.2.5) và 1 phần thể tích nước vào trong cốc thủy tinh chứa mẫu thử, bật máy khuấy từ (4.2.3.3) để khuấy cho keo tan hết, nhiệt độ được giữ ổn định ở $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Đưa điện cực của máy đo pH (4.2.3.2) vào trong dung dịch và sử dụng dung dịch acid hydrochloric nồng độ 0,1 mol/l (cho keo trung tính) hoặc dung dịch acid hydrochloric nồng độ 1 mol/l (cho keo có tính kiềm cao) (xem 4.2.2.3) để điều chỉnh pH về 3,5.

Dùng pipet cho vào dung dịch khoảng 25 ml dung dịch hydroxylamin hydrochloride (4.2.2.1) ở nhiệt độ $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Khuấy trong (10 ± 1) min.

Chuẩn độ một cách nhanh chóng, dùng dung dịch natri hydroxide nồng độ 1 mol/l (hoặc dung dịch natri hydroxide nồng độ 0,1 mol/l đối với hàm lượng formaldehyde thấp) (xem 4.2.2.2) chứa trong buret có dung tích phù hợp (4.2.3.4), cho đến khi pH bằng 3,5.

4.2.5.3 Kiểm tra mẫu đối chứng (phép thử trắng)

Thực hiện kiểm tra mẫu đối chứng song song với quá trình xác định trên, giống về quy trình, giống thuốc thử, nhưng không có mẫu thử.

4.2.6 Biểu thị kết quả

Hàm lượng formaldehyde tự do $w(\text{CH}_2\text{O}, \text{tự do})$ được tính theo công thức sau:

$$w(\text{CH}_2\text{O}, \text{tự do}) = \frac{3c(V_1 - V_0)}{m} \quad (1)$$

Trong đó:

$w(\text{CH}_2\text{O}, \text{tự do})$ là hàm lượng formaldehyde tự do có trong mẫu thử, tính bằng phần trăm khối lượng (% khối lượng);

c là nồng độ thực tế của dung dịch natri hydroxide (4.2.2.2) sử dụng, tính bằng mol trên lít (mol/l);

V_0 là thể tích của dung dịch natri hydroxide (4.2.2.2) sử dụng trong kiểm tra mẫu đối chứng (xem 4.2.5.3), tính bằng mililit (ml);

V_1 là thể tích của dung dịch natri hydroxide (4.2.2.2) sử dụng để chuẩn độ (xem 4.2.5.2), tính bằng mililit (ml);

m là khối lượng mẫu thử, tính bằng gam (g).

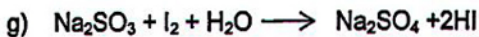
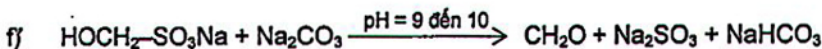
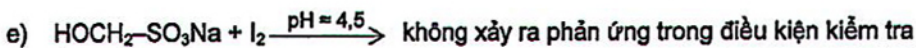
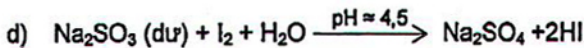
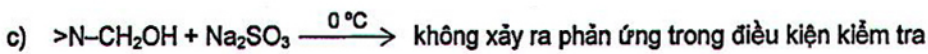
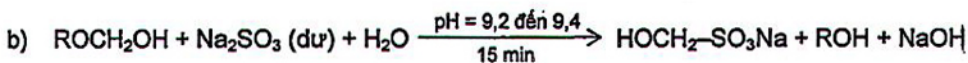
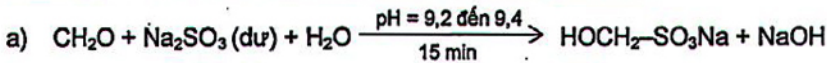
4.2.7 Độ chính xác

- Độ lặp lại: 0,2 % khối lượng formaldehyde (sai số tuyệt đối);
- Độ tái lập: 0,4 % khối lượng formaldehyde (sai số tuyệt đối).

4.3 Phương pháp sulfit

4.3.1 Nguyên tắc

Phương pháp này dựa theo các phản ứng hóa học sau đây:



Formaldehyde tự do và các semiacetal không bền từ phản ứng cộng của rượu và formaldehyde trong mẫu thử được phản ứng với natri sulfit dư ở nhiệt độ 0 °C để hình thành nên hydroxymethan sulfonat. Natri sulfit dư được chuẩn độ với dung dịch iod. Hydroxymethan sulfonat bị phân ly bởi dung dịch natri carbonat và natri sulfit sinh ra được chuẩn độ với dung dịch iod.

4.3.2 Thuốc thử

Trong suốt quá trình phân tích, chỉ sử dụng các thuốc thử đã được công nhận và sử dụng nước có độ tinh khiết tối thiểu loại 3 theo TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696 : 1987).

TCVN 11569 : 2016

4.3.2.1 Dung dịch natri sulfít, nồng độ $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1 \text{ mol/l}$.

4.3.2.2 Acid acetic, nồng độ $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \text{ mol/l}$.

4.3.2.3 Dung dịch natri carbonat, nồng độ $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 100 \text{ g/l}$.

4.3.2.4 Dung dịch đậm.

Hòa tan 12,37 g acid boric với nước trong bình định mức dung tích 1 000 ml, thêm 100 ml dung dịch natri hydroxide nồng độ 1 mol/l, thêm nước cho tới vạch định mức và lắc đều.

Trước khi sử dụng, làm lạnh dung dịch về 0 °C.

4.3.2.5 Iod, dung dịch chuẩn, nồng độ $c(\text{I}_2) = 0,05 \text{ mol/l}$, chính xác là 12,690 g/l. Nếu cần thiết, có thể chuẩn độ ngược bằng dung dịch chuẩn natri thiosulfat, nồng độ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$.

4.3.2.6 Dichloromethan, trung tính (pH = 7).

Trước khi sử dụng, làm lạnh dung dịch dichloromethan về 0 °C.

4.3.2.7 Tinh bột, hòa tan trong nước nóng để được một dung dịch có nồng độ 10.g/l, hoặc sử dụng loại tinh bột khô dạng bột, hòa tan được trong nước lạnh.

4.3.2.8 Nước chứa đá lạnh, chuẩn bị từ nước có độ tinh khiết tối thiểu loại 3 theo TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696 : 1987).

4.3.2.9 Đá lạnh, xay mịn, chuẩn bị từ nước có độ tinh khiết tối thiểu loại 3 theo TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696 : 1987).

4.3.3 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị phòng thí nghiệm thông thường và dụng cụ thủy tinh tuân theo các yêu cầu của TCVN 7149 : 2007 (ISO 385 : 2005) đối với buret hoặc TCVN 7151 : 2010 (ISO 648 : 2008) đối với pipet, cùng với các thiết bị sau:

4.3.3.1 Máy khuấy tốc độ cao.

4.3.3.2 Máy khuấy từ.

4.3.3.3 Bồn đá lạnh.

4.3.3.4 Buret hoặc, tốt hơn là micro-buret, có dung tích phù hợp.

4.3.3.5 Pipet, dung tích 10 ml và 25 ml.

4.3.4 Cách tiến hành

4.3.4.1 Quy định chung

Tiến hành các thí nghiệm xác định giống nhau.

4.3.4.2 Mẫu thử

Theo Bảng 3, lựa chọn khối lượng mẫu thử phù hợp. Nếu lượng formaldehyde tự do chứa trong keo không thể ước lượng được, lấy một lượng mẫu thử khoảng 1 g rồi tiến hành thí nghiệm thăm dò.

Cân khối lượng, chính xác đến 0,001 g, cho mẫu thử vào cốc thủy tinh dung tích 600 ml.

Bảng 3 – Khối lượng mẫu thử

Hàm lượng formaldehyde tự do ước lượng (% theo khối lượng)	Khối lượng gần đúng của mẫu thử (g)
< 0,5	3,0
0,5 đến 1	1,5
1 đến 2	1,0
2 đến 3	0,5
3 đến 5	0,25

4.3.4.3 Cách xác định

Duy trì nhiệt độ của dung dịch chứa trong cốc thủy tinh không lớn hơn 0 °C trong suốt quá trình xác định, nếu cần thiết, có thể cho thêm đá xay mịn (4.3.2.9) vào hỗn hợp.

Trong trường hợp các sản phẩm keo tan trong nước, ngay lập tức, hòa tan mẫu thử vào trong hỗn hợp của 150 ml nước chứa đá lạnh (4.3.2.8), khoảng 10 g đá xay mịn (4.3.2.9) và 25 ml dung dịch đệm (4.3.2.4). Trong trường hợp các sản phẩm keo không tan trong nước, ngay lập tức, hòa tan mẫu thử vào 50 ml dichloromethan (4.3.2.6). Sau đó thêm vào một hỗn hợp của 150 ml nước chứa đá lạnh (4.3.2.8), khoảng 20 g đá xay mịn (4.3.2.9) và 25 ml dung dịch đệm (4.3.2.4) và nhũ hóa dung dịch bằng máy khuấy tốc độ cao (4.3.3.1) trong 10 s. Ngừng khuấy và rửa cánh khuấy bằng một lượng nhỏ nước chứa đá lạnh (4.3.2.8) để loại bỏ dung dịch dính trên máy. Lấy phần dung dịch rửa này cho vào dung dịch thử.

Đặt cốc thủy tinh vào trong bồn đá lạnh (4.3.3.3) và khuấy liên tục dung dịch bên trong cốc bằng máy khuấy từ (4.3.3.2). Trong quá trình khuấy, dùng buret (4.3.3.4) cho thêm vào 2 ml dung dịch natri sulfite (4.3.2.1). Tiếp tục khuấy 15 min rồi sau đó thêm 10 ml acid acetic (4.3.2.2) cùng với 50 mg tinh bột khô dạng bột hoặc 3 giọt đến 4 giọt dung dịch tinh bột (4.3.2.7). Chuẩn độ với dung dịch iod (4.3.2.5) tới khi đạt được màu xanh xám hoặc tím ổn định trong ít nhất 10 s. Sau đó, thêm vào 30 ml dung dịch natri carbonat (4.3.2.3). Chuẩn độ natri sulfite tạo ra bằng dung dịch iod cho tới khi đạt được màu xanh ổn định trong ít nhất 1 min. Ghi lại thể tích V của iod đã được dùng để chuẩn độ natri sulfite tạo ra.

4.3.5 Biểu thị kết quả

Hàm lượng formaldehyde tự do $w(\text{CH}_2\text{O}$, tự do) được tính theo công thức (2):

$$w(\text{CH}_2\text{O}, \text{tự do}) = \frac{V \times 1,5 \times 0,1 \times f}{m} \quad (2)$$

Trong đó:

$w(\text{CH}_2\text{O}$, tự do) là hàm lượng formaldehyde tự do có trong mẫu thử, tính bằng phần trăm khối lượng (% khối lượng);

V là thể tích của dung dịch iod (4.3.2.5) đã sử dụng, tính bằng mililít (ml);

f là hệ số điều chỉnh liên quan đến sự khác biệt trong nồng độ của dung dịch iod (4.3.2.5) trước chuẩn độ, $c_1(I_2)$, mol/l và sau chuẩn độ, $c_2(I_2)$, mol/l, tính theo công thức (3):

$$f = \frac{c_2(I_2)}{c_1(I_2)} \quad (3);$$

m là khối lượng mẫu thử, tính bằng gam (g);

1,5 là khối lượng formaldehyde tương ứng với 1,00 ml dung dịch iod, nồng độ $c(I_2) = 0,05 \text{ mol/l}$, tính bằng miligam (mg);

0,1 là hệ số chuyển đổi cần thiết để chuyển đổi miligam thành gam để biểu thị w theo 1 % khối lượng.

Nếu 2 kết quả (của các thí nghiệm song song) lệch nhau nhiều hơn giá trị chỉ ra trong 4.3.6.1, làm lại quá trình thí nghiệm như mô tả trong 4.3.4.

Tính giá trị trung bình của 2 kết quả (từ 2 thí nghiệm độc lập) và báo cáo kết quả cuối cùng chính xác đến 0,1 % theo khối lượng.

4.3.6 · Độ chính xác

4.3.6.1 Độ lặp lại, r

Sự khác biệt giữa hai kết quả thí nghiệm độc lập, mỗi kết quả là giá trị trung bình của các thí nghiệm song song, thu được trên cùng vật liệu bởi một người thực hiện trong một phòng thí nghiệm với một khoảng thời gian ngắn và sử dụng phương pháp thử nghiệm chuẩn với độ chính xác của phép đo 95 % là:

0,06 % khối lượng (sai số tuyệt đối) cho sản phẩm có lượng formaldehyde tự do tới 1 % khối lượng;

6 % (sai số tương đối) cho sản phẩm có lượng formaldehyde tự do lớn hơn 1 % khối lượng.

4.3.6.2 Độ tái lập, R

Sự khác biệt giữa hai kết quả thí nghiệm độc lập, mỗi kết quả là giá trị trung bình của các thí nghiệm song song, thu được trên cùng vật liệu bởi nhiều người thực hiện trong những phòng thí nghiệm khác nhau và sử dụng phương pháp thử nghiệm với độ chính xác của phép đo 95 % là:

0,1 % khối lượng (sai số tuyệt đối) cho sản phẩm có lượng formaldehyde tự do tới 1% khối lượng;

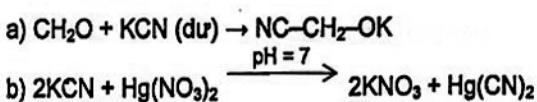
10 % (sai số tương đối) cho sản phẩm có lượng formaldehyde tự do lớn hơn 1% khối lượng.

4.4 Phương pháp kali cyanide

4.4.1 Nguyên tắc

Mẫu keo cần thử được hòa tan hoặc phân tán trong nước (nếu thích hợp, thêm vào N,N'-dimethylformamid), và formaldehyde tự do được chuyển đổi về lượng thành cyanhydrin nhờ kali cyanide dư. Lượng dư của kali cyanide (KCN) sau đó được chuẩn độ ngược lại bằng dung dịch thủy ngân II nitrat, sử dụng chất chỉ thị diphenylcarbazon.

Quá trình phân tích dựa theo những phản ứng hóa học sau:



4.4.2 Thuốc thử

4.4.2.1 N,N'-dimethylformamid.

4.4.2.2 Acid nitric, nồng độ $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/l}$.

4.4.2.3 Dung dịch kali cyanide, nồng độ $c(\text{KCN}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

Nồng độ dung dịch kali cyanide phải được kiểm tra lại hàng tuần bằng dung dịch chuẩn thủy ngân II nitrat (4.4.2.6).

4.4.2.4 Dung dịch đệm phosphat

Hòa tan 348 g K_2HPO_4 và 136 g KH_2PO_4 trong nước cho tới khi đạt được 1 000 ml dung dịch.

4.4.2.5 Dung dịch đệm borat

Hòa tan 76,4 g $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ trong nước cho tới khi đạt được 1 000 ml dung dịch.

4.4.2.6 Dung dịch thủy ngân II nitrat, nồng độ $c[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 0,05 \text{ mol/l}$.

Một dung dịch formaldehyde loãng đã biết trước nồng độ (ví dụ 3,6 g/l) được dùng để xác định lượng formaldehyde tương đương với dung dịch thủy ngân II nitrat. Sử dụng 10 ml dung dịch này (tương ứng với 36 mg formaldehyde) để tiến hành xác định. Xem Phụ lục B để biết thêm thông tin về sự loại bỏ những dư lượng phân tích.

4.4.2.7 Dung dịch chỉ thị: 1 % diphenylcarbazon trong methanol.

4.4.3 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị phòng thí nghiệm thông thường và dụng cụ thủy tinh, cùng với các thiết bị sau:

4.4.3.1 Cân phân tích, chính xác tới 0,1 mg.

4.4.3.2 Buret, dung tích 25 ml.

4.4.3.3 Pipet chia độ, dung tích 5 ml.

4.4.3.4 Pipet, dung tích 10 ml và 20 ml.

4.4.3.5 Bình tam giác, dung tích 500 ml, cổ nhám.

4.4.3.6 Đồng hồ bấm giờ.

4.4.4 Cách tiến hành

4.4.4.1 Cách xác định

Cân khối lượng, chính xác đến 0,1 mg, cho vào bình tam giác dung tích 500 ml (4.4.4.5), khối lượng mẫu thử không lớn hơn 1 g có lượng formaldehyde tự do từ 10 mg đến 40 mg. Hòa tan hoặc phân tán mẫu thử trong 150 ml nước (hòa tan mẫu thử có độ hòa tan trong nước kém với 10 ml N,N'-dimethylformamid (4.4.2.1) trước khi cho nước vào). Thêm 40 ml dung dịch đệm borat (4.4.2.5) vào bằng ống đong, và cho ngay lập tức 20 ml dung dịch kali cyanide (4.4.2.3) bằng pipet (4.4.3.4); sau đó lắc bình trong thời gian ngắn. Đóng nắp bình để hỗn hợp phản ứng trong vòng 2 min ở nhiệt độ phòng. Sau đó thêm vào 5 ml dung dịch đệm phosphat (4.4.2.4) bằng pipet chia độ (4.4.3.3) và 8 giọt dung

TCVN 11569 : 2016

dịch diphenylcarbazon (4.4.2.7). Điều chỉnh pH về 7 bằng cách thêm acid nitric (4.4.2.2) vào bằng buret cho đến khi hỗn hợp gần như không màu, ngay lập tức chuẩn độ dung dịch bằng dung dịch thủy ngân II nitrat (4.4.2.6) tới khi màu sắc chuyển thành tím nhạt.

4.4.4.2 Kiểm tra mẫu đối chứng (phép thử trắng)

Kiểm tra giá trị đối chứng của dung dịch kali cyanide hàng tuần, sử dụng cùng một quy trình thí nghiệm và cùng lượng của tất cả thuốc thử, nhưng không có mẫu thử.

4.4.4.3 Điều chỉnh

Trong trường hợp những loại keo chứa phức chất với ion thủy ngân II (Hg^{2+}), để xác định, thêm vào một giá trị điều chỉnh bằng cách chuẩn độ với dung dịch thủy ngân II nitrat (4.4.2.6), quá trình tiếp theo được tiến hành như mô tả trong 4.4.4.1 nhưng không bổ sung dung dịch kali cyanide (4.4.2.3).

4.4.5 Biểu thị kết quả

Hàm lượng formaldehyde tự do w (CH_2O , tự do) được tính theo công thức sau:

$$w(CH_2O, \text{ tự do}) = \frac{(V_0 - V_1 + V_2) \times \rho(CH_2O)}{10m_0} \quad (4)$$

Trong đó:

$w(CH_2O, \text{ tự do})$ là hàm lượng formaldehyde tự do có trong mẫu thử, tính bằng phần trăm khối lượng (% khối lượng);

V_0 là thể tích của dung dịch thủy ngân II nitrat (4.4.2.6) cần thiết để chuẩn độ 20ml dung dịch kali cyanide (4.4.2.3) trong kiểm tra mẫu đối chứng, tính bằng mililít (ml);

V_1 là thể tích của dung dịch thủy ngân II nitrat (4.4.2.6) cần thiết để chuẩn độ mẫu thử, tính bằng mililít (ml);

V_2 là thể tích của dung dịch thủy ngân II nitrat (4.4.2.6) cần thiết để chuẩn độ mẫu thử trong quá trình điều chỉnh (4.4.5.3) (nếu được thực hiện), tính bằng mililít (ml);

m_0 là khối lượng mẫu thử, tính bằng gam (g);

$\rho(CH_2O)$ là lượng formaldehyde tương đương, tính bằng miligam trên mililít (mg/ml) dung dịch thủy ngân II nitrat, theo công thức sau:

$$\rho(CH_2O) = \frac{m_1}{V_0 - V_3} \quad (5)$$

m_1 là khối lượng của formaldehyde dùng để xác định lượng formaldehyde tương đương, tính bằng miligam (mg),

V_3 là thể tích của dung dịch thủy ngân II nitrat cần thiết, tính bằng mililít (ml).

4.4.6 Độ chính xác

4.4.6.1 Quy định chung

Độ chính xác của phương pháp này đã được xác định khi thực hiện tại 9 phòng thí nghiệm.

4.4.6.2 Độ lặp lại, r

Với lượng formaldehyde tự do < 2 % khối lượng, $r = 0,08$ % khối lượng (sai số tuyệt đối).

Với lượng formaldehyde tự do ≥ 2 % khối lượng, $r = 4$ % (sai số tương đối).

4.4.6.3 Độ tái lập, R

Với lượng formaldehyde tự do < 2 % khối lượng, $R = 0,16$ % khối lượng (sai số tuyệt đối).

Với lượng formaldehyde tự do ≥ 2 % khối lượng, $R = 8$ % (sai số tương đối).

4.5 Phương pháp sắc ký lỏng

4.5.1 Nguyên tắc

Pha lỏng của keo nhũ tương được pha loãng và được sắc ký trên một cột pha đảo octadecylsilan (ODS) sử dụng một pha động lỏng và một đầu dò quang phổ khả kiến 410 nm. Formaldehyde được tách từ các phần khác trong chất nền trên cột sắc ký. Hệ thống dò tìm bao gồm một bình phản ứng dạng cột trụ để tạo ra một dẫn xuất lutidin khi formaldehyde phản ứng với thuốc thử 2,4-pentanedione (thuốc thử Nash). Nồng độ của formaldehyde tự do trong keo nhũ tương được xác định bằng diện tích các đỉnh (pic) từ biểu đồ sắc ký chuẩn và biểu đồ sắc ký của mẫu thử nghiệm. Phương pháp thử này được áp dụng đặc trưng đối với formaldehyde.

4.5.2 Ý nghĩa

Cùng với nhu cầu tính toán mức độ formaldehyde tự do trong các keo nhũ tương, điều rất cần thiết khi thực hiện việc xác định là không ảnh hưởng đến bất cứ sự cân bằng nào có thể gây ra sự tăng hoặc giảm formaldehyde. Phương pháp thử này được sử dụng để xác định lượng ppm của formaldehyde tự do trong keo nhũ tương mà không ảnh hưởng đến sự cân bằng hiện có.

Mẫu keo nhũ tương thử nghiệm cần được pha loãng với dung dịch pha loãng có pH bằng với pH của keo nhũ tương đó. Nếu sử dụng dung dịch pha loãng có pH không đúng sẽ ảnh hưởng đến cân bằng formaldehyde và tạo ra sự không chính xác trong kết quả xác định nồng độ formaldehyde.

4.5.3 Khả năng gây nhiễu

Phương pháp thử nghiệm này được chọn lọc cho formaldehyde. Những chất gây nhiễu tiềm năng vừa được tách biệt ra khỏi formaldehyde bằng sắc ký vừa không phản ứng với thuốc thử nhòil cột.

CHÚ THÍCH: Các đối tượng sau đây được xác định là các chất có khả năng gây nhiễu đối với phương pháp này: acetaldehyde, aceton, benzaldehyde, formamid, acid formic, acid glyoxylic và propionaldehyde. Các chất đó, khi qua phép sắc ký trong phương pháp thử này, không gây nhiễu với đỉnh formaldehyde ở mức độ 1 000 ppm hoặc thấp hơn.

Bởi vì các keo nhũ tương khác nhau về thành phần nên thời gian chạy cột có thể cần được kéo dài để thích hợp với các hợp chất tách chậm. Các hợp chất còn trên cột sau khi phân tích có thể gây nhiễu đến đỉnh formaldehyde trong những lần chạy cột tiếp theo.

TCVN 11569 : 2016

4.5.4 Thiết bị, dụng cụ

4.5.4.1 Hệ thống sắc ký lỏng, có một van bơm mẫu, một bình phản ứng dạng cột trụ, một đầu dò quang phổ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) 410 nm, và một hệ thống vận chuyển dung môi đẳng dòng có thể được sử dụng cho phân tích. Hệ thống này phải chuyển được một dòng pha động ở lưu lượng 0,6 ml/min.

CHÚ THÍCH: Đầu dò quang phổ tử ngoại khả kiến UV-Vis có thể được kết hợp cùng với đèn wolfram và đèn deuteri với một bộ lọc ánh sáng khả kiến thứ cấp mà lọc ra ánh sáng có bước sóng dưới 400 nm.

4.5.4.2 Bình phản ứng dạng cột trụ, có thể chuyển một dòng thuốc thử với lưu lượng 0,5 ml/min, chứa một cuộn ống phản ứng đan chéo có thể gia nhiệt đến 95 °C và một nút nối tinh hình chữ T.

4.5.4.3 Cột sắc ký, có kích thước cao 250 mm và đường kính trong 4,6 mm được nhồi bằng một pha đảo pH tính với các hạt C 18 có kích thước 5 µm.

4.5.4.4 Cột triết nền nhiều, có kích thước cao 10 mm và đường kính trong 4,6 mm được nhồi bằng một pha đảo pH tính với các hạt C 18 có kích thước 5 µm.

4.5.4.5 Hệ thống ghi nhận dữ liệu, có thể thu thập số liệu tại tốc độ 1 điểm trên giây từ đầu dò có đầu ra 1 V.

4.5.4.6 Ống bơm, dung tích 100 µl.

4.5.4.7 Bộ phận lọc mẫu, bao gồm một ống bơm mẫu 5 ml và một bộ phận lọc được tạo bởi các lỗ 0,1 µm để loại bỏ các vi hạt từ dung dịch mẫu thử nghiệm.

4.5.4.8 Máy ly tâm, tốc độ cao, có thể quay 50 000 r/min hoặc lớn hơn (cách thức 2).

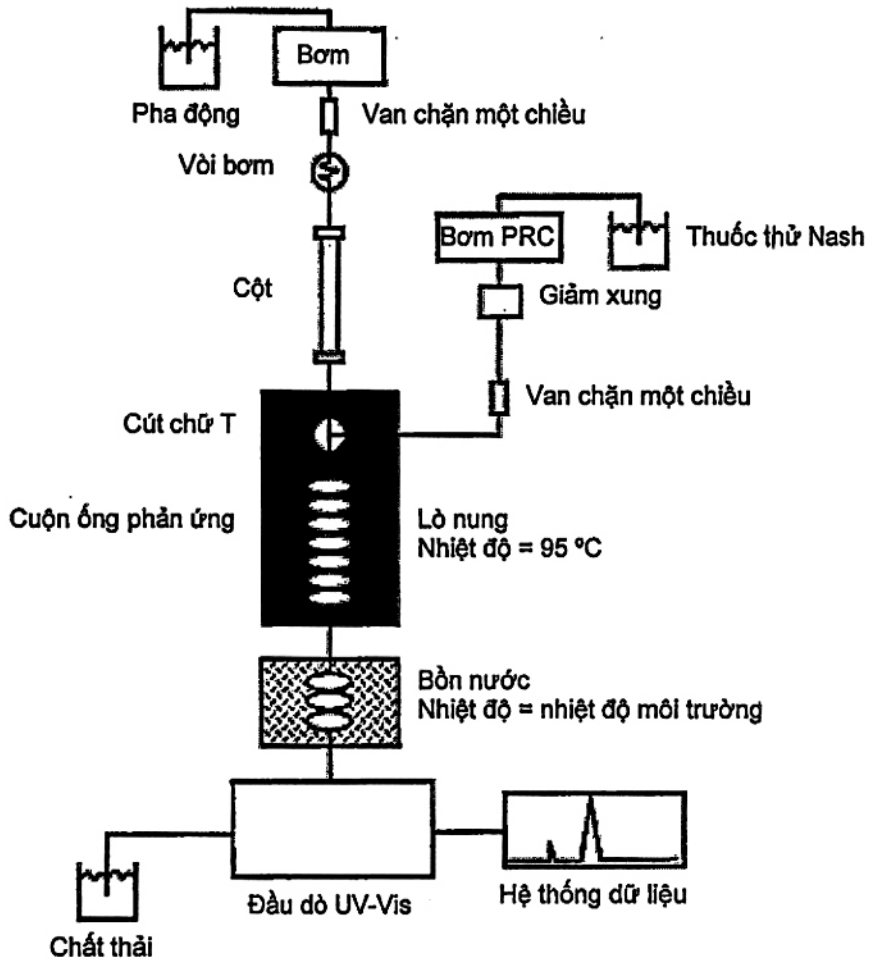
4.5.4.9 Máy ly tâm, có thể quay 1 000 r/min hoặc lớn hơn (cách thức 3).

4.5.5 Cấu tạo của hệ thống sắc ký lỏng

Van chặn một chiều được đặt giữa bơm và vòi bơm. Các cột triết nền nhiều và cột phân tích (cột sắc ký) được nối với vòi bơm mẫu. Đầu ra của cột phân tích được nối với nút hình chữ T như được miêu tả trong 4.5.6.

4.5.6 Cấu tạo của bình phản ứng dạng cột trụ (PRC)

Thuốc thử nhồi cột được chảy qua một thiết bị giảm xung và một van chặn chống chảy ngược đi vào nút nối hình chữ T. Đầu ra của cột phân tích được nối với một đầu của nút nối chữ T. Cuộn ống phản ứng nối với đầu ra của nút nối chữ T. Ống thép không gỉ có đường kính trong 0,25 mm được dùng để nối các điểm. Chiều dài ống nối nên ở mức tối thiểu. Nút nối chữ T và cuộn dây phản ứng được đặt đặt trong lò nung 95 °C. Một ống thép không gỉ dài 40 cm với đường kính trong 0,25 mm nối với đầu ra cuộn ống phản ứng được đặt trong một bồn nước và được khuấy đều ở nhiệt độ thường (cấu tạo này đóng vai trò như một thiết bị trao đổi nhiệt). Đầu ra của ống thép không gỉ này được nối với đầu dò UV-Vis. Hình 1 biểu thị sơ đồ hệ thống.



Hình 1 – Sơ đồ hệ thống sắc ký lỏng và bình phản ứng dạng cột trụ

4.5.7 Thuốc thử và vật liệu

Phương pháp này sử dụng các thuốc thử đã được phân cấp độ tinh khiết. Các mức độ tinh khiết khác nhau của hoá chất có thể được sử dụng nhưng phải thoả mãn rằng thuốc thử đó đủ tinh khiết để đảm bảo việc sử dụng nó không làm giảm độ chính xác trong phép đo.

4.5.7.1 Nước, trừ khi có chỉ dẫn khác, nước được sử dụng ít nhất phù hợp với mức độ tinh khiết loại II theo TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696 : 1987), hoặc là nước được cất và khử ion. Nước tinh khiết dùng cho sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) từ các nhà cung cấp chuyên về sắc ký cũng có thể được sử dụng.

4.5.7.2 Acid acetic, khan ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$).

4.5.7.3 Amoni acetat ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$).

4.5.7.4 Formaldehyde, 37 % (HCHO).

4.5.7.5 2,4 – Pentanedion, 99 % ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$).

TCVN 11569 : 2016

4.5.7.6 Dung dịch acid phosphoric (0,1 N), hòa tan 2,3 ml acid phosphoric 85 % (H_3PO_4) trong nước và pha loãng bằng nước đến thể tích 1 l.

4.5.7.7 Dung dịch kali sắt hexacyanide–nước(1/3) (36 g/l) [dung dịch Carrez I], hòa tan 36 g kali sắt hexacyanide–nước(1/3) 99 % ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$) trong nước và pha loãng bằng nước đến thể tích 1 l.

4.5.7.8 Kẽm sulfat–nước(1/7) (72 g/l) [dung dịch Carrez II], hòa tan 72 g kẽm sulfat–nước(1/7) 99,9 % ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) trong nước và pha loãng bằng nước đến thể tích 1 l.

4.5.7.9 Natri hydroxide (0,1 N), hòa tan 8 g natri hydroxide 50 % (NaOH) trong nước và pha loãng bằng nước đến thể tích 1 l.

4.5.7.10 Natri hydro phosphat, 98 % (Na_2HPO_4).

4.5.8 Chuẩn bị

4.5.8.1 Thuốc thử nhồi cột (thuốc Nash)

Cho 62,5 g amoni acetat vào một bình hổ phách 1 l có sẵn cánh khuấy. Thêm 600 ml nước vào bình và khuấy đến khi amoni acetat hòa tan hoàn toàn.

Dùng pipet nhỏ 7,5 ml acid acetic khan và 5 ml 2,4-pentanedione vào bình thí nghiệm. Thêm 387,5 ml nước vào bình và khuấy kỹ (thường khuấy trong 45 min).

CHÚ THÍCH 1: Bình hổ phách là bình có màu nâu để tránh tia cực tím.

CHÚ THÍCH 2: 2,4-pentanedione là chất nhạy sáng nên cần che ánh sáng trong suốt quá trình sử dụng.

CHÚ THÍCH 3: Thuốc thử nhồi cột nên được chuẩn bị hàng tuần.

Chuyển thuốc thử nhồi cột tới bình chứa cột phản ứng. Bình chứa này nên tránh tiếp xúc với ánh sáng.

Khử khí trong thuốc thử nhồi cột bằng khí heli.

4.5.8.2 Pha động và dung dịch pha loãng chuẩn

Cho 1,78 g muối natri hydro phosphat vào bình chứa pha động 2 l có sẵn cánh khuấy. Thêm 2 l nước và khuấy đều đến khi muối natri hydro phosphat được hòa tan hoàn toàn.

Điều chỉnh pH của dung dịch tới 7,0 bằng acid phosphoric 0,1 N.

Khử khí pha động bằng khí heli.

CHÚ THÍCH: Nước cũng có thể được sử dụng như một pha động mà không thêm chất đệm. Một pha động nước nên được sử dụng khi các thuốc thử Carrez được sử dụng trong quá trình chuẩn bị mẫu (xem 4.5.11.2, Cách thức 3).

4.5.8.3 Dung dịch pha loãng mẫu

Cho 0,89 g muối natri hydro phosphat vào bình 1 l có sẵn cánh khuấy. Thêm 1 l nước và khuấy đều đến khi dung dịch được hòa tan hoàn toàn.

Bước cuối cùng trong khâu chuẩn bị dung dịch pha loãng là điều chỉnh pH. Trước khi tiến hành bước này, pH của keo nhũ tương được đo chính xác tới 0,1 đơn vị pH. Các keo nhũ tương được pha loãng cùng với dung dịch pha loãng có pH chênh lệch trong khoảng $\pm 0,1$ đơn vị pH so với keo nhũ tương trước pha loãng.

Chia 1 l dung dịch thành các dung dịch pha loãng riêng biệt.

Điều chỉnh pH của các dung dịch pha loãng chính xác tới 0,1 đơn vị pH bằng cách sử dụng NaOH 0,1 N hoặc H₃PO₄ 0,1 N.

4.5.9 Điều kiện thực hiện phân tích

Điều chỉnh biểu đồ sắc ký lỏng theo chỉ dẫn của nhà sản xuất và các thông số dưới đây. Cho phép thiết bị cân bằng tới khi một đường nền ổn định thu được trên hệ thống dữ liệu.

Nhiệt độ cột:	Nhiệt độ môi trường
Pha động:	Na ₂ HPO ₄ 6,3 mM (PH = 7) hoặc nước
Tốc độ dòng chảy:	0,6 ml/min
Thể tích mẫu bơm vào:	50 µl
Nhiệt độ trong PRC:	95 °C
Tốc độ dòng chảy trong PRC:	0,5 ml/min
Đầu dò:	UV-Vis, 410 nm

Kiểm tra xem hệ thống có hoạt động bình thường hay không bằng cách bơm 50 µl dung dịch formaldehyde chuẩn 10 ppm. Một biểu đồ sắc ký đặc trưng thu được của formaldehyde chuẩn 10 ppm dưới các điều kiện đã chỉ rõ trong 4.5.9.1 thể hiện ở Hình 2. Đảm bảo chắc chắn rằng đường pic không đối xứng (A_s ở 10 % chiều cao pic) cho formaldehyde nằm trong khoảng 0,8 đến 1,7. Việc xác định sự không đối xứng của đường pic nên được thực hiện theo ASTM E682-92 : 2011. Thời gian lưu đặc trưng đối với formaldehyde là 6 min.

Thời gian chạy cho quá trình phân tích là 10 min. Thời gian này có thể kéo dài 20 min đến 30 min nếu các hợp chất tách chậm gây nhiễu đến đỉnh của formaldehyde trong các lần chạy sau đó.

4.5.10 Hiệu chỉnh và chuẩn hóa

Chuẩn bị 25 ml dung dịch gốc của formaldehyde có nồng độ 1,18 % (11 840 ppm) bằng cách thêm 0,8 g formaldehyde (37 %) vào 24,2 g dung dịch pha loãng chuẩn.

CHÚ THÍCH: Thông thường formaldehyde có nồng độ 37 %. Kiểm tra dung dịch formaldehyde theo ASTM D2194-02 : 2012.

Tính nồng độ formaldehyde của dung dịch gốc theo công thức sau:

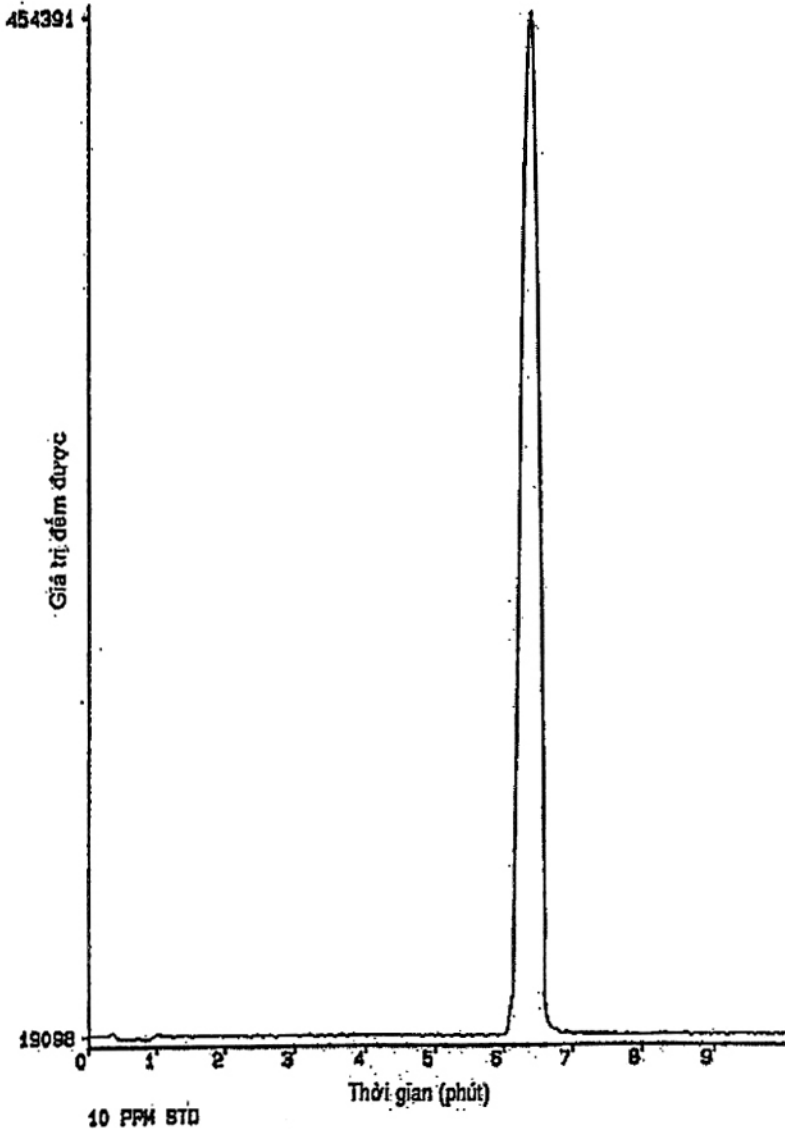
$$\text{Formaldehyde, ppm} = (A \times 10^3) / B \quad (6)$$

Trong đó:

Formaldehyde, ppm là nồng độ formaldehyde của dung dịch gốc, tính bằng một phần triệu (ppm);

A là khối lượng formaldehyde, tính bằng miligam (mg) (đã hiệu chỉnh đối với hoạt tộ);

B là khối lượng formaldehyde và dung dịch pha loãng, tính bằng gam (g).



Hình 2 – Biểu đồ sắc ký đặc trưng cho formaldehyde chuẩn 10 ppm

Chuẩn bị các dung dịch formaldehyde chuẩn được pha loãng bằng dung dịch pha loãng chuẩn để hiệu chỉnh nồng độ formaldehyde trong khoảng 0,05 ppm đến 15 ppm.

Bơm 50 µl mỗi dung dịch formaldehyde chuẩn và một thuốc thử đối chứng (dung dịch pha loãng chuẩn) vào thiết bị sắc ký lỏng.

CHÚ THÍCH: Bảo quản dung dịch gốc và dung dịch chuẩn trong tủ lạnh khi không sử dụng. Chuẩn bị các dung dịch này hàng tuần.

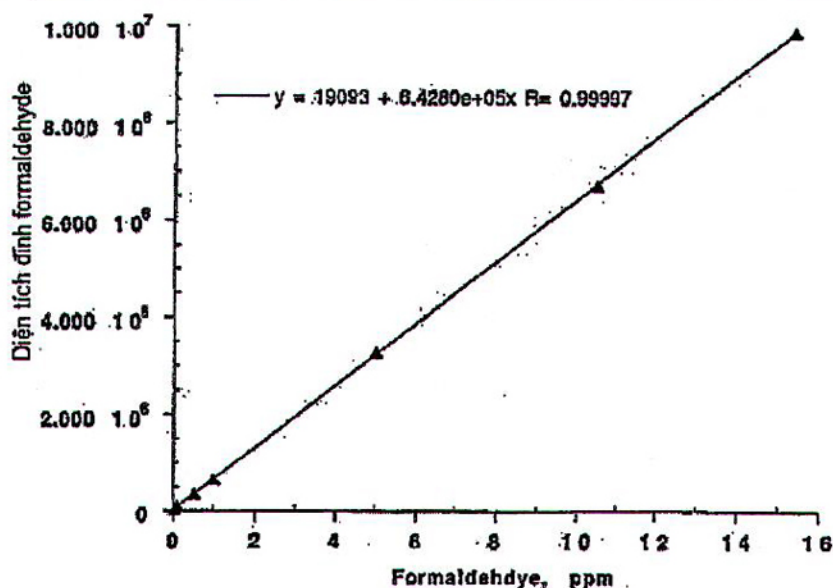
Diện tích phía dưới đỉnh formaldehyde trong biểu đồ sắc ký được xem như phép đo định lượng của hợp chất tương ứng.

Đo diện tích đỉnh formaldehyde bằng phương pháp quy định (xem Chú thích 1 dưới đây). Chuẩn bị một đồ thị hiệu chỉnh formaldehyde chuẩn bằng cách vẽ đường quan hệ giữa diện tích pic đã xác định

được bằng phép tính tích phân và nồng độ (ppm) của formaldehyde như trong Hình 3. Sự hiệu chỉnh cần được thực hiện để đảm bảo rằng toàn bộ hệ thống sắc ký hoạt động đúng và nồng độ formaldehyde không vượt quá khoảng tuyến tính liên quan đến bất kỳ bộ phận nào của hệ thống bao gồm cột, đầu dò, tích phân kế và các bộ phận khác. Đảm bảo chắc chắn rằng đồ thị đường cong hiệu chỉnh là tuyến tính (xem Chú thích 2 dưới đây).

CHÚ THÍCH 1: Bảng tính toán về độ chính xác trong 4.5.14 phát triển từ các kết quả thu được khi sử dụng tích phân kế điện tử hoặc các máy tính kết nối với hệ thống. Bảng tính toán về độ chính xác này có thể không được áp dụng nếu các phương pháp tính tích phân khác hoặc các phương pháp đo diện tích pic khác được sử dụng.

CHÚ THÍCH 2: Nếu đồ thị hiệu chỉnh là tuyến tính thì cách tính các bình phương nhỏ nhất có thể thực hiện để thu được hệ số hiệu chỉnh. Bảng tính toán về độ chính xác trong 4.5.14 đã phát triển từ các đồ thị đường cong hiệu chỉnh sử dụng phương pháp tính bình phương nhỏ nhất tuyến tính và có thể không áp dụng được nếu các hệ số hiệu chỉnh được sử dụng.



Hình 3 – Đồ thị hiệu chỉnh formaldehyde chuẩn

4.5.11 Cách tiến hành

4.5.11.1 Chuẩn bị các mẫu keo nhũ tương

Cho 1 g mẫu thử của keo nhũ tương vào một lọ nhỏ, lọ này trước đó được cân trừ khối lượng chính xác đến 0,1 mg. Cân lại với độ chính xác đến 0,1 mg để xác định khối lượng chính xác của keo nhũ tương. Thêm 9 g dung dịch pha loãng mẫu thích hợp (xem 4.5.8.3). Cân lại với độ chính xác đến 0,1 mg để xác định khối lượng chính xác của keo nhũ tương đã pha loãng.

Trộn đều hoàn toàn bằng cách lắc trong vòng 1 h.

4.5.11.2 Chiết keo nhũ tương

Phương pháp thử này yêu cầu việc phân tích một dung dịch trong suốt, không vẩn đục được lấy từ keo nhũ tương đã được pha loãng. Ba cách thức xử lý dung dịch keo nhũ tương đã pha loãng để tạo ra mẫu thử thích hợp cho việc phân tích được miêu tả dưới đây:

TCVN 11569 : 2016

- **Cách thức 1 (Lọc):** Lọc dung dịch đã pha loãng qua một lưới lọc 0,1 µm và thu phần đã lọc đó.
- **Cách thức 2 (Quay ly tâm):** Quay ly tâm dung dịch đã pha loãng đó trong 20 min với tốc độ lớn hơn 50 000 r/min ở 20 °C. Sau đó thu lại phần dung dịch nổi phía trên. Lọc phần dung dịch nổi phía trên qua lưới lọc 0,1 µm và thu lại phần đã lọc đó.
- **Cách thức 3 (Đông tụ):** Dùng pipet nhỏ 2 ml thuốc thử Carrez 1 và sau đó nhỏ tiếp 2 ml thuốc thử Carrez II vào dung dịch đã pha loãng. Lắc đều trong 30 min. Quay ly tâm trên một máy ly tâm tốc độ thấp (1 000 r/min). Thu lại phần nổi trên mặt. Lọc phần nổi thu được qua một lưới lọc 0,1 µm và thu lại phần đã được lọc.

CHÚ THÍCH: Dung dịch sau khi lọc có thể được pha loãng hơn với dung dịch pha loãng mẫu nếu cần thiết.

4.5.11.3 Kiểm tra mẫu đối chứng (phép thử trắng)

Lặp lại 4.5.11.1 và 4.5.11.2 với dung dịch pha loãng mẫu (mẫu đối chứng). Việc kiểm tra mẫu đối chứng được chuẩn bị cho mỗi cách thức trong 4.5.11.2.

4.5.11.4 Phân tích dung dịch sau khi lọc bằng cách bơm 50 µl vào thiết bị sắc ký lỏng.

4.5.11.5 Xác định đỉnh formaldehyde trên biểu đồ sắc ký bằng cách theo dõi thời gian lưu.

4.5.11.6 Đo diện tích đỉnh formaldehyde bằng các phương pháp thông thường.

4.5.11.7 Phân tích thuốc thử đối chứng (dung dịch pha loãng chuẩn) và các phép kiểm tra mẫu đối chứng.

4.5.12 Tính toán

Tính nồng độ formaldehyde trong dung dịch keo nhũ tương đã pha loãng bằng cách đọc từ đồ thị hiệu chỉnh giá trị ppm của formaldehyde tương ứng với diện tích pic đã được tính toán.

Hiệu chỉnh lại nồng độ formaldehyde đo được có trong dung dịch keo nhũ tương đã pha loãng cho quá trình pha loãng theo công thức sau:

$$\text{Formaldehyde, ppm (mẫu thử)} = C \times D \quad (7)$$

Trong đó:

Formaldehyde, ppm là nồng độ formaldehyde của dung dịch trước pha loãng, ppm;

C là nồng độ formaldehyde trong dung dịch keo nhũ tương đã pha loãng, ppm;

D là hệ số pha loãng của dung dịch keo nhũ tương đã pha loãng.

4.5.13 Độ chính xác

Những ước tính về chính xác dựa trên một nghiên cứu liên phòng thí nghiệm mà trong đó 5 phòng thí nghiệm khác nhau phân tích lặp lại trong vòng 4 ngày, 4 mẫu keo nhũ tương. Các kết quả đạt được đem phân tích thống kê theo ASTM E180-99 : 1999. Hệ số biến động trong một phòng thí nghiệm được nêu ra như trong Bảng 4 và hệ số biến động giữa các phòng thí nghiệm được nêu trong Bảng 5.

Bảng 4 – Hệ số biến động trong một phòng thí nghiệm

Nồng độ HCHO trung bình (ppm)	Bậc tự do	Hệ số biến động (%)
900	15	4,40
300	15	7,07
10	15	13,34
1	15	25,77

Bảng 5 – Hệ số biến động giữa các phòng thí nghiệm

Nồng độ HCHO trung bình (ppm)	Bậc tự do	Hệ số biến động (%)
900	4	5,48
300	4	7,07
10	4	18,83
1	4	27,42

Dựa trên các hệ số biến động này, những chỉ tiêu dưới đây nên được sử dụng để đánh giá khả năng có thể chấp nhận các kết quả ở mức độ tin cậy 95 %.

- Độ lặp lại

Hai kết quả, mỗi kết quả là trung bình của các giá trị đo lặp lại, thu được cùng một người đo trong các ngày khác nhau sẽ không đủ độ tin cậy nếu sự chênh lệch nhiều hơn sai số tương đối được nêu trong Bảng 6.

Bảng 6 – Sai số tương đối cho phép với độ lặp lại

Nồng độ HCHO trung bình (ppm)	Bậc tự do	Hệ số biến động (%)	Độ lặp lại (%)
900	15	4,40	6,62
300	15	7,07	10,64
10	15	13,34	20,08
1	15	25,77	38,78

- Độ tái lập

Hai kết quả, mỗi kết quả là trung bình của các giá trị đo lặp lại, thu được bởi nhiều người đo ở nhiều phòng thí nghiệm sẽ không đủ độ tin cậy nếu sự chênh lệch nhiều hơn sai số tương đối được nêu trong Bảng 7.

Bảng 7 – Sai số tương đối cho phép với độ tái lập

Nồng độ HCHO trung bình (ppm)	Bậc tự do	Hệ số biến động (%)	Độ tái lập (%)
900	4	5,46	10,70
300	4	7,07	13,86
10	4	18,83	36,91
1	4	27,42	53,74

5 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo kết quả thử nghiệm phải bao gồm những thông tin sau:

- a) Tất cả những chi tiết cần để nhận dạng sản phẩm được thử nghiệm (mẫu thử);
- b) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- c) Ngày lấy mẫu thử;
- d) Phương pháp xác định đã sử dụng;
- e) Hàm lượng formaldehyde tự do (giá trị trung bình và giá trị đơn lẻ);
- f) Tất cả các sai khác so với phương pháp thử nghiệm đã sử dụng trong tiêu chuẩn này;
- g) Ngày thử nghiệm;
- h) Người thực hiện.

Phụ lục A (Tham khảo)

Sự phù hợp của các phương pháp cho những loại keo khác nhau

A.1 Hợp chất carbonyl

Nếu một loại keo ngưng tụ có chứa aldehyde và/hoặc keton, sản phẩm cộng (hemiacetal, hydrat) hoặc chất nhũ trùng (bậc trùng hợp bằng 2) hoặc oligome (hợp chất có phân tử lượng trung bình) của nó, những hợp chất này có thể xác định được từng phần hoặc toàn bộ khi cho vào formaldehyde.

A.2 Keo furan

Keo furan là sản phẩm ngưng tụ của rượu 2-furanmethanol và formaldehyde. Chúng có thể được biến tính bằng biến đổi hoá học hoặc phân bố vật lý của chất biến tính. Chúng có thể chứa đến 90 % rượu 2-furanmethanol tự do. Nếu keo ure và keo melamin được sử dụng để biến tính, chỉ có phương pháp sulfit là phù hợp (cũng xem trong Điều A.3). Phương pháp hydroxylamin hydrochloride có thể được sử dụng cho keo furan biến tính bằng keo phenolic.

A.3 Phương pháp kali cyanide

Hiện nay, chỉ có phương pháp này phù hợp với loại keo chứa cả phenol và ure hoặc melamin. Keo ure thủy phân một phần khi sử dụng phương pháp hydroxylamin hydrochloride; keo phenolic có phản ứng phụ (phản ứng thứ cấp) khi sử dụng phương pháp sulfit. Keo phenolic mạch thẳng (chưa liên kết mạng không gian), keo furan và các loại keo ure, melamin đã được ete hóa hoàn toàn có thể sử dụng phương pháp này, nhưng vì độ độc hại của KCN phương pháp này nên được giới hạn cho những loại keo UF/PF, MF/PF, UF/MF/PF và chỉ được sử dụng khi thực sự cần thiết để đạt kết quả với độ lặp lại và độ tái lập cao.

A.4 Keo nhũ tương

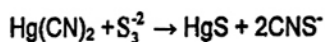
Keo nhũ tương (keo phân tán) là sản phẩm tồn tại ở hệ keo (hệ phân tán cao) của hai hay nhiều chất lỏng không hoà tan được với nhau. Keo nhũ tương sau khi được tổng hợp thường có hàm lượng formaldehyde tự do rất nhỏ nên phương pháp sắc ký lỏng chỉ được sử dụng khi thực sự cần thiết.

Phụ lục B

(Tham khảo)

Loại bỏ Hg^{2+} và CN^- từ dư lượng thủy ngân và cyanide

B.1 Phản ứng hóa học



B.2 Chuẩn bị dung dịch xử lý độc tố

Hòa tan 30 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ trong 100 ml nước. Thêm vào 8 g bột lưu huỳnh mịn, và mang dung dịch huyền phù này đun sôi trong bình có nắp đậy. Lưu huỳnh sẽ hòa tan sau 30 min đến 60 min. Làm nguội và pha loãng để được 1 l dung dịch. Dung dịch sẽ chứa khoảng 0,125 mol/l Na_2S_3 .

B.3 Xử lý dung dịch chuẩn độ

Thêm khoảng 10 ml dung dịch xử lý độc tố vào mỗi dung dịch chuẩn độ – bao gồm cả trong thí nghiệm kiểm tra mẫu đối chứng (4.4.4.2) và điều chỉnh (4.4.4.3) – trong một bình đậy kín. Ngay tiếp theo, dung dịch sẽ trở nên sáng màu và không thể nhận ra Hg^{2+} và CN^- trong dung dịch. Lọc hoặc gạn loại bỏ phần chất lỏng nổi trên bề mặt, và đưa phần loại bỏ vào trong hệ thống nước thải.