

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 11569:2016

KEO DÁN GỖ - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG FORMALDEHYDE TỰ DO

Wood adhesives - Determination of free formaldehyde content

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 hóa 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 3165: 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 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 sulfite: 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 quy trình sử dụng.

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 hóa chất công nghiệp và hóa chất chuyên dụng).*

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 hóa 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, carboxytated 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 hóa 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.

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 1g 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 ± 1) °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 ± 1)°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 $w(\text{CH}_2\text{O}$, 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:

$w(\text{CH}_2\text{O}$, 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 mililít (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 mililít (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:

- a) $\text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{dư}) + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[15 \text{ min}]{\text{pH} = 9,2 \text{ đến } 9,4} \text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na} + \text{NaOH}$
- b) $\text{ROCH}_2\text{OH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{dư}) + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[15 \text{ min}]{\text{pH} = 9,2 \text{ đến } 9,4} \text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na} + \text{ROH} + \text{NaOH}$
- c) $>\text{N}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \xrightarrow{0^\circ\text{C}}$ không xảy ra phản ứng trong điều kiện kiểm tra
- d) $\text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{dư}) + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{pH} = 4,5} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$
- e) $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na} + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{pH} = 4,5}$ không xảy ra phản ứng trong điều kiện kiểm tra
- f) $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{pH} = 9 \text{ đến } 10} \text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHCO}_3$
- g) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$

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

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).

4.3.2.1 Dung dịch natri sulfite, 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 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 100 \text{ g/l}$.

4.3.14 Dung dịch đệm.

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 Iot, 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 ($\text{pH} = 7$).

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).

4.13 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 đậm (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 đậm (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 sulfit (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 sulfit 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 sulfit tạo ra.

4.3.5 Biểu thị kết quả

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

$$w(\text{CH}_2\text{O}, \text{tự do}) = \frac{V \cdot 15 \cdot 0,1 \cdot f}{m} \quad (2)$$

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);

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):

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

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:

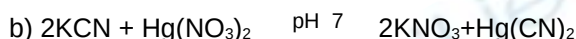
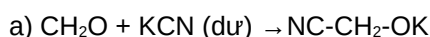
0,1 % khối lượng (sai số tuyệt đối) cho sản phẩm có lượng formaldehyde tự do tới 1% khối lượng;
10 % (sai số tương đối) cho sản phẩm có lượng formaldehyde tự do lớn hơn 1% khối lượng.

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 cyanohydrin 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 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:

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

Trong đó:

$w(CH_2O)$, 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