

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 7421-1:2013  
ISO 14184-1:2011**

Xuất bản lần 2

**VẬT LIỆU DỆT — XÁC ĐỊNH FORMALĐEHYT —  
PHẦN 1: FORMALĐEHYT TỰ DO VÀ THỦY PHÂN  
(PHƯƠNG PHÁP CHIẾT TRONG NƯỚC)**

*Textiles — Determination of formaldehyde —  
Part 1: Free and hydrolysed formaldehyde (water extraction method)*

HÀ NỘI — 2013

## Lời nói đầu

TCVN 7421-1:2013 thay thế cho TCVN 7421-1:2004.

TCVN 7421-1:2013 hoàn toàn tương đương ISO 14184-1:2011.

TCVN 7421-1:2013 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.

TCVN 7421-1:2013 là một phần của TCVN 7421. Tiêu chuẩn này gồm 2 phần:

TCVN 7421-1:2013, *Vật liệu dệt – Xác định formaldehyt – Phần 1: Formaldehyt tự do và thủy phân (Phương pháp chiết trong nước)*.

TCVN 7421-2:2013, *Vật liệu dệt – Xác định formaldehyt – Phần 2: Formaldehyt giải phóng (Phương pháp hấp thụ hơi nước)*.

## **Vật liệu dệt — Xác định formaldehyt —**

### **Phần 1: Formaldehyt tự do và thủy phân (phương pháp chiết trong nước)**

*Textiles - Determination of formaldehyde -  
Part 1: Free and hydrolysed formaldehyde (water extraction method)*

**CẢNH BÁO** — Tiêu chuẩn này yêu cầu sử dụng các chất và/hoặc các qui trình có thể ảnh hưởng đến sức khỏe nếu như không được cảnh báo đầy đủ. Tiêu chuẩn này chỉ đề cập đến vấn đề về kỹ thuật chứ không giúp người sử dụng tránh khỏi trách nhiệm về pháp luật có liên quan đến an toàn và sức khỏe trong bất kỳ trường hợp nào. Trong quá trình xây dựng tiêu chuẩn này người ta coi như các qui trình tiến hành được thực hiện bởi những người có chuyên môn thích hợp và có kinh nghiệm.

#### **1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định lượng formaldehyt tự do và formaldehyt thủy phân được chiết một phần thông qua quá trình thủy phân bằng phương pháp chiết trong nước. Phương pháp này có thể áp dụng cho tất cả các loại vật liệu dệt.

Qui trình này dùng để xác định formaldehyt tự do và formaldehyt thủy phân có trong vải, nằm trong khoảng từ 16 mg/kg đến 3500 mg/kg. Giới hạn dưới là 16 mg/kg. Dưới giới hạn này thì báo cáo kết quả là "không phát hiện thấy".

Phương pháp xác định formaldehyt giải phóng được qui định trong TCVN 7421-2:2013 (ISO 14184-2:2011).

#### **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 1748:2007 (ISO 139:2005), *Vật liệu dệt — Môi trường chuẩn để điều hoà và thử*.

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

ISO 4793:1980, *Laboratory sintered (fritted) filters — Porosity grading, classification and designation (Phễu lọc thủy tinh xốp dùng trong phòng thí nghiệm — Độ xốp, phân loại và thiết kế)*.

## **TCVN 7421-1:2013**

### **3 Nguyên tắc**

Formalđehyt được chiết từ mẫu vật liệu dệt bằng nước ở 40 °C. Sau đó lượng formalđehyt được xác định bằng cách so màu.

### **4 Thuốc thử**

Tất cả các thuốc thử phải là loại có cấp độ phân tích.

**4.1 Nước cất hoặc nước loại 3** phù hợp với TCVN 4851 (ISO 3696).

**4.2 Thuốc thử axetylaxeton** (thuốc thử Nash).

Hoà tan 150 g amoni axetat trong khoảng 800 ml nước (4.1), bổ sung 3 ml axit axetic băng và 2 ml axetylaxeton, chuyển hỗn hợp vào bình định mức 1000 ml và định mức tới vạch bằng nước (4.1). Bảo quản dung dịch vừa pha trong chai màu nâu.

Thuốc thử này hơi ngả màu tối sau 12 h đầu bảo quản. Vì vậy phải được lưu giữ 12 h trước khi sử dụng. Mặt khác, thuốc thử này cũng có thể sử dụng được sau một khoảng thời gian bảo quản dài, ít nhất sáu tuần. Vì độ nhạy của thuốc thử có thể thay đổi sau một khoảng thời gian dài bảo quản, trong trường hợp này phải tiến hành hiệu chuẩn hàng tuần để hiệu chỉnh các thay đổi nhỏ trên đường chuẩn.

**4.3 Dung dịch formalđehyt, xấp xỉ 37 % (M/V hoặc M/m).**

**4.4 Dung dịch đimeđon trong etanol.**

Hoà tan 1 g đimeđon (đimetyl-đihydro resorcinol hoặc 5, 5-đimetyl xyclohexanedion) trong dung dịch etanol rồi bổ sung etanol đến 100 ml. Chuẩn bị dung dịch này ngay trước khi sử dụng.

### **5 Thiết bị, dụng cụ**

**5.1 Bình định mức có nút**, dung tích 50 ml, 250 ml, 500 ml và 1000 ml.

**5.2 Bình tam giác có nút**, dung tích 250 ml.

**5.3 Pipet**, 1 ml, 5 ml, 10 ml và 25 ml và có khoảng cách chia độ 5 ml.

CHÚ THÍCH Có thể dùng một hệ thống pipet tự động có cùng độ chính xác với các pipet thông thường.

**5.4 Buret**, 10 ml và 50 ml.

**5.5 Máy đo quang phổ**, có khả năng đo được độ hấp thụ tới mức tối thiểu ba chữ số thập phân và ở bước sóng 412 nm.

**5.6 Bộ ống nghiệm hoặc ống nghiệm của máy đo quang phổ.**

**5.7 Bể cách thủy**, có khả năng duy trì ở nhiệt độ  $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$ .

**5.8 Phễu lọc**, bằng thủy tinh chịu nhiệt, có kích thước lỗ từ 40  $\mu\text{m}$  đến 100  $\mu\text{m}$  (ký hiệu lỗ P100 phù hợp với ISO 4793).

**5.9 Cân**, có độ chính xác đến 0,2 mg.

## 6 Chuẩn bị dung dịch chuẩn và hiệu chuẩn

### 6.1 Chuẩn bị

Chuẩn bị khoảng 1500 mg/l dung dịch gốc formalđehyt bằng cách pha loãng 3,8 ml dung dịch formalđehyt (4.3) trong nước (4.1) thành 1 lít. Xác định nồng độ của formalđehyt trong dung dịch gốc bằng phương pháp chuẩn qui định trong Phụ lục A.

Ghi lại nồng độ chính xác của dung dịch gốc đã được chuẩn hóa. Dung dịch gốc này được lưu giữ trong bốn tuần và dùng để chuẩn bị pha loãng dung dịch chuẩn.

### 6.2 Pha loãng

Nồng độ tương đương của formalđehyt trong mẫu thử, sẽ là 100 lần nồng độ chính xác của dung dịch chuẩn, dựa trên khối lượng của 1g mẫu thử xử lý trong 100 ml nước.

#### 6.2.1 Chuẩn bị dung dịch chuẩn (S2)

Pha loãng 10 ml dung dịch chuẩn đã chuẩn độ chuẩn bị theo 6.1 (chứa 1,5 mg/ml formalđehyt), với nước (4.1) thành 200 ml trong một bình định mức. Dung dịch này chứa 75 mg/l formalđehyt.

#### 6.2.2 Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn từ dung dịch chuẩn (S2), bằng cách pha loãng với nước (4.1) vào các bình định mức dung tích 500 ml, sử dụng ít nhất năm dung dịch từ các dung dịch sau:

- 1 ml dung dịch S2 thành 500 ml, chứa 0,15  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{O}/\text{ml}$  = 15 mg/kg  $\text{CH}_2\text{O}$  trên vải
- 2 ml dung dịch S2 thành 500 ml, chứa 0,30  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{O}/\text{ml}$  = 30 mg/kg  $\text{CH}_2\text{O}$  trên vải
- 5 ml dung dịch S2 thành 500 ml, chứa 0,75  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{O}/\text{ml}$  = 75 mg/kg  $\text{CH}_2\text{O}$  trên vải
- 10 ml dung dịch S2 thành 500 ml, chứa 1,50  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{O}/\text{ml}$  = 150 mg/kg  $\text{CH}_2\text{O}$  trên vải
- 15 ml dung dịch S2 thành 500 ml, chứa 2,25  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{O}/\text{ml}$  = 225 mg/kg  $\text{CH}_2\text{O}$  trên vải
- 20 ml dung dịch S2 thành 500 ml, chứa 3,00  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{O}/\text{ml}$  = 300 mg/kg  $\text{CH}_2\text{O}$  trên vải
- 30 ml dung dịch S2 thành 500 ml, chứa 4,50  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{O}/\text{ml}$  = 450 mg/kg  $\text{CH}_2\text{O}$  trên vải
- 40 ml dung dịch S2 thành 500 ml, chứa 6,00  $\mu\text{g}$   $\text{CH}_2\text{O}/\text{ml}$  = 600 mg/kg  $\text{CH}_2\text{O}$  trên vải

## TCVN 7421-1:2013

Tính toán đường hồi quy bậc một theo dạng  $y = a + bx$ . Đường hồi quy này sẽ được sử dụng cho tất cả các phép đo. Nếu mẫu thử chứa lượng formaldehyt lớn hơn 500 mg/kg thì pha loãng dung dịch mẫu thử.

**CHÚ THÍCH** Việc pha loãng hai lần này là cần thiết để có cùng nồng độ formaldehyt trong các dung dịch hiệu chuẩn cũng như trong các dung dịch thử của vải. Nếu mẫu vải chứa 20 mg/kg formaldehyt thì chiết 1,00 g mẫu thử bằng 100 ml nước; dung dịch chứa 20 µg formaldehyt và từ đó suy ra trong 1 ml dung dịch thử chứa 0,2 µg formaldehyt.

## 7 Chuẩn bị và điều hoà mẫu thử

Không tiến hành điều hoà mẫu thử vì quá trình làm khô sơ bộ và độ ẩm trong quá trình điều hoà có thể làm thay đổi hàm lượng formaldehyt trong mẫu. Trước khi thử phải bảo quản mẫu trong hộp kín.

**CHÚ THÍCH** Có thể dùng túi polyetylen đựng mẫu và gói kín túi bằng giấy tráng nhôm mỏng. Lý do phải bảo quản cẩn thận vì formaldehyt có thể khuếch tán qua các lỗ của túi. Hơn nữa, chất xúc tác, hoặc các hợp chất khác có trong vải đã hoàn tất, chưa giặt có thể phản ứng với giấy tráng nhôm mỏng nếu tiếp xúc trực tiếp.

Từ mẫu ban đầu, cắt hai mẫu thử thành các mẫu vụn, và cân khoảng 1 g các mẫu vụn này với độ chính xác đến 10 mg. Nếu hàm lượng formaldehyt thấp thì tăng khối lượng mẫu thử lên 2,5 g để đạt được độ chính xác theo yêu cầu.

Đối với mỗi mẫu thử, cho các mẫu vụn đã cân vào trong một bình tam giác 250 ml có nút (5.2) và bổ sung 100 ml nước (4.1). Đậy chặt nút và đặt bình vào bể cách thủy ở nhiệt độ  $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$  trong khoảng thời gian  $(60 \pm 5)$  min. Lắc bình ít nhất cứ 5 min một lần, đảm bảo rằng mẫu thử được ngấm ướt hoàn toàn. Sau đó lọc dung dịch vào một bình khác qua phễu lọc (5.8).

Nếu mẫu thử khó đạt được ngấm ướt hoàn toàn, thì phải sử dụng bể cách thủy có lắc cơ học.

Trường hợp có tranh chấp, sử dụng một mẫu thử tương đương đã điều hoà để tính toán hệ số hiệu chỉnh, sử dụng hệ số này để hiệu chỉnh khối lượng của mẫu thử được sử dụng để thử.

Cắt mẫu thử từ mẫu ban đầu, cân mẫu ngay và cân lại sau khi điều hoà mẫu (theo TCVN 1748 (ISO 139)). Sử dụng các giá trị này để tính toán hệ số hiệu chỉnh, chính xác tới hai chữ số thập phân và sử dụng hệ số này để tính toán khối lượng đã điều hoà của mẫu thử sử dụng trong dung dịch mẫu.

## 8 Cách tiến hành

**8.1** Cho 5 ml dung dịch chiết từ mẫu thử đã lọc vào một ống nghiệm (5.6) và 5 ml mỗi dung dịch formaldehyt chuẩn vào các ống khác (5.6). Thêm 5 ml thuốc thử axetylaxeton (4.2) vào mỗi ống nghiệm và lắc đều.

**8.2** Đặt các ống nghiệm này vào bể cách thủy ở  $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$  trong khoảng thời gian  $(30 \pm 5)$  min và sau đó để ở nhiệt độ phòng trong khoảng  $(30 \pm 5)$  min nữa. Cho 5 ml dung dịch thuốc thử axetylaxeton vào ống nghiệm chứa 5 ml nước đã được xử lý theo cùng một cách như với mẫu thuốc thử trắng. Sử dụng máy đo quang phổ (5.5), cuvet dày 10 mm để đo độ hấp thụ đối chứng với nước (4.1) tại bước sóng 412 nm.

**8.3** Nếu đoán trước được hàm lượng formaldehyt trong vải lớn hơn 500 mg/kg, hoặc nếu các mức tính toán được từ phép thử sử dụng tỉ lệ 5:5 lớn hơn 500 mg/kg thì pha loãng dung dịch chiết để thu được độ hấp thụ trong dải của đường chuẩn (hệ số pha loãng được sử dụng khi tính toán kết quả).

**8.4** Để tính toán các ảnh hưởng do dung dịch mẫu thử bị nhiễm bẩn hoặc bị biến màu, cho 5 ml dung dịch thử vào một ống nghiệm riêng biệt, và thêm 5 ml nước (4.1) thay cho thuốc thử axetylaxeton và tiến hành xử lý giống như trên. Xác định độ hấp thụ của dung dịch này giống như trên nhưng sử dụng nước (4.1) làm dung dịch đối chứng.

**8.5** Tiến hành ít nhất hai phép thử song song.

**LƯU Ý** – Màu vàng đặc trưng của dung dịch đã phát triển, khi để tiếp xúc trực tiếp dưới ánh sáng mặt trời trong một thời gian dễ bị nhạt màu. Nếu phải trì hoãn đáng kể (ví dụ trong 1 h) việc đo kết quả từ ống nghiệm sau khi màu đã phát triển và có nhiều ánh sáng mặt trời thì phải bảo vệ cẩn thận các ống nghiệm bằng cách bọc các ống nghiệm bằng tấm phủ không có formaldehyt. Ngoài ra, màu này sẽ ổn định trong một thời gian dài (ít nhất là qua đêm) và việc đo kết quả có thể được trì hoãn, nếu cần.

**8.6** Nếu có nghi ngờ về độ hấp thụ không phải do formaldehyt mà do các tác nhân mang màu khác được chiết ra thì tiến hành một phép thử để xác nhận, sử dụng dimedon (xem 8.7)

**CHÚ THÍCH** Dimedon phản ứng với formaldehyt, và vì thế dung dịch sẽ không thấy màu.

**8.7** Tiến hành phép thử xác nhận với dimedon, cho 5 ml dung dịch mẫu thử vào một ống nghiệm (nếu cần pha loãng, xem điều 7), thêm 1 ml dung dịch dimedon trong etanol và lắc.

Đặt ống nghiệm vào bể cách thủy ở nhiệt độ  $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$  trong khoảng  $(10 \pm 1)$  min, sau đó thêm 5 ml thuốc thử axetylaxeton, lắc ống nghiệm và tiếp tục làm nóng dung dịch trong bể cách thủy ở nhiệt độ  $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$  trong khoảng  $(30 \pm 5)$  min. Để yên dung dịch ở nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian  $(30 \pm 5)$  min. Xác định độ hấp thụ của dung dịch, sử dụng dung dịch đối chứng được chuẩn bị theo cách nêu trên, nhưng sử dụng nước thay cho dung dịch mẫu. Không xác định được độ hấp thụ của formaldehyt ở bước sóng 412 nm.

## 9 Tính toán và biểu thị kết quả

Đối với từng mẫu thử, hiệu chỉnh độ hấp thụ của mẫu thử như sau:

$$A = A_s - A_b - (A_d)$$

trong đó:

- A là độ hấp thụ đã được hiệu chỉnh;
- $A_s$  là độ hấp thụ đo được của mẫu thử;
- $A_b$  là độ hấp thụ đo được của thuốc thử trắng;

## TCVN 7421-1:2013

$A_d$  là độ hấp thụ đo được của của mẫu thử trắng (chỉ trong trường hợp dung dịch thử bị nhiễm bẩn hoặc bị biến màu).

Xác định lượng formaldehyt theo  $\mu\text{g/ml}$  từ đường chuẩn, sử dụng giá trị độ hấp thụ đã được hiệu chỉnh.

Lượng formaldehyt chiết ra từ mỗi mẫu thử ( $w_F$ ) theo  $\text{mg/kg}$ , được tính bằng công thức sau:

$$w_F = \frac{\rho \times 100}{m}$$

trong đó :

$\rho$  là nồng độ của formaldehyt trong dung dịch theo  $\text{mg/l}$ , đọc từ đồ thị đường chuẩn;

$m$  là khối lượng của mẫu thử, tính bằng gam.

Tính giá trị trung bình của hai giá trị đo.

Nếu kết quả tính được nhỏ hơn  $16 \text{ mg/kg}$  thì báo cáo là "không phát hiện thấy".

## 10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- ngày nhận mẫu, phương thức lưu mẫu trước khi thử;
- mô tả về mẫu thử và cách bao gói;
- khối lượng của mẫu thử và nếu có yêu cầu, hệ số hiệu chỉnh khối lượng;
- dải làm việc của đồ thị đường chuẩn;
- lượng formaldehyt chiết được từ mẫu, xác định theo điều 9;
- bất kỳ sự sai khác nào so với cách tiến hành đã qui định, theo thoả thuận hoặc vì lý do khác.



**Phụ lục A**

(qui định)

**Chuẩn hoá dung dịch gốc formaldehyt****A.1 Qui định chung**

Dung dịch gốc chứa khoảng 1500 µg/ml formaldehyt phải được chuẩn hoá chính xác để xây dựng đường chuẩn chính xác sử dụng trong phân tích so màu.

**A.2 Nguyên tắc**

Cho một phần dung dịch gốc tác dụng với natri sunfit dư rồi chuẩn độ ngược với dung dịch axit, dùng chất chỉ thị thymolphthalein.

**A.3 Thiết bị, dụng cụ****A.3.1 Pipet, 10 ml.****A.3.2 Pipet, 50 ml.****A.3.3 Buret, 50 ml.****A.3.4 Bình tam giác, 150 ml.****A.4 Thuốc thử****A.4.1 Natri sunfit,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ , pha bằng cách hoà tan 126 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  khan trong 1 lít nước (4.1).****A.4.2 Thymolphthalein, 10 g trong 1 lít etanol.****A.4.3 Axit sunfuric,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$ .**

Có thể mua thuốc thử này ở dạng đã chuẩn hóa hoặc tiến hành chuẩn hoá bằng dung dịch natri hydroxyt chuẩn

**A.5 Cách tiến hành**

Dùng pipet 50 ml lấy dung dịch natri sunfit (A.4.1) cho vào bình tam giác (A.3.4). Cho thêm hai giọt chất chỉ thị thymolphthalein (A.4.2). Thêm vài giọt axit sunfuric (A.4.3), nếu cần thiết, cho đến khi màu xanh biến mất.

## TCVN 7421-1:2013

Dùng pipet 10 ml lấy dung dịch gốc formaldehyt cho vào bình tam giác (màu xanh sẽ xuất hiện lại). Tiến hành chuẩn độ với axit sunfuric (A.4.3) cho đến khi màu xanh biến mất. Ghi lại lượng axit sunfuric đã sử dụng để chuẩn độ.

Lượng axit sunfuric dùng để chuẩn độ có thể xấp xỉ 25 ml.

**CHÚ THÍCH** Có thể sử dụng một máy đo pH đã hiệu chỉnh thay thế cho chất chỉ thị thymolphthalein, trong trường hợp đó điểm cuối của quá trình chuẩn độ đạt được ở pH = 9,5.

Tiến hành chuẩn độ hai lần.

### A.6 Tính toán

1 ml axit sunfuric 0,01 mol/l tương đương với 0,6 mg formaldehyt.

Tính toán nồng độ formaldehyt trong dung dịch gốc theo  $\mu\text{g/ml}$  từ công thức sau:

$$\frac{V_A \times 0,6 \times 1000}{V}$$

trong đó

$V_A$  là thể tích axit sunfuric đã sử dụng để chuẩn độ, tính bằng ml;

$V$  là thể tích dung dịch mẫu đã sử dụng, tính bằng ml.

Tính giá trị trung bình của kết quả hai lần chuẩn độ và sử dụng nồng độ đã được xác định ở trên để xây dựng đường chuẩn cho phép phân tích so màu.

**Phụ lục B**

(tham khảo)

**Thông tin về độ chính xác của phương pháp**

Phương pháp này dựa trên một phương pháp Finnish với độ chính xác của phép thử phụ thuộc vào hàm lượng formaldehyt có trong mẫu và cho các mẫu đồng nhất như sau:

Xem Bảng B.1.

**Bảng B.1**

<b>Hàm lượng formaldehyt</b> mg/kg	<b>Độ chính xác tương đối</b> %
1 000	0,5
100	2,5
20	15
10	80

Chú ý trong phương pháp thử của tiêu chuẩn này có sử dụng một đồ thị đường chuẩn khác để xác định các kết quả đã đề cập ở trên.

Thực tế cho thấy rằng chỉ số cụ thể với hàm lượng thấp hơn 16 mg/kg không xuất hiện vết của formaldehyt.