



جمهوری اسلامی ایران  
Islamic Republic of Iran

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

Institute of Standards and Industrial Research of Iran



استاندارد ملی ایران

۱۲۹۱۹

چاپ اول

ISIRI

12919

1st. Edition

پلاستیک‌ها تعلیق‌های پلیمری اندازه‌گیری  
فرمالدئید آزاد – روش آزمون

**Plastics — Polymer dispersions —  
Determination of free formaldehyde –  
Test method**

ICS:83.080.20

## به نام خدا

### آشنایی با مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان مؤسسه\* صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذیصلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می شود که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که مؤسسه استاندارد تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)<sup>۱</sup> کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)<sup>۲</sup> و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)<sup>۳</sup> است و به عنوان تنها رابط<sup>۴</sup> کمیسیون کدکس غذایی (CAC)<sup>۵</sup> در کشور فعالیت می کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی های خاص کشور، از آخرین پیشرفتهای علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بینالمللی بهره گیری می شود.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و / یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. مؤسسه می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سا زمانها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، مؤسسه استاندارد این گونه سازمان ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن ها اعطا و بر عملکرد آنها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این مؤسسه است.

\* مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

- 1- International organization for Standardization
- 2 - International Electro technical Commission
- 3- International Organization for Legal Metrology (Organization International de Metrology Legal)
- 4 - Contact point
- 5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد  
« پلاستیک‌ها تعلیق‌های پلیمری اندازه‌گیری فرمالدئید آزاد روش آزمون »

رئیس:

هاشمی، مهدی  
(دکتری شیمی تجزیه)

سمت و/ یا نمایندگی  
دانشگاه بوعلی سینا همدان

دبیر:

احمدی، حاجی رضا  
(کارشناسی ارشد شیمی کاربردی)

اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی استان  
همدان

رحمانی نسب، ندا  
(کارشناسی ارشد مهندسی سرامیک)

پارک علم و فناوری استان همدان

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

چراغان، عاطفه  
(کارشناس مهندسی سرامیک)

شرکت آذین صنعت اکباتان

حکمتیان، علی اصغر  
(کارشناس شیمی)

شرکت رنگ و رزین رنگاور شیمی

صفدری، علی اصغر  
(کارشناس شیمی)

پتروشیمی مارون

عبدلی، علی رضا  
(کارشناس شیمی)

دانشگاه صنعتی همدان

فرهادی، ذکریا  
(کارشناسی ارشد شیمی)

شرکت رزین فرایپایه ژد

فامیل علمدار، صفورا  
(کارشناس شیمی)

سازمان صنایع و معادن استان همدان

مجیدی، امیر مسعود

اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی استان

(کارشناس شیمی)

همدان

مرجانی صحنه، صفا  
(کارشناسی مهندسی صنایع)

شرکت رنگ و رزین پیام غرب

مهجوب، کتایون  
(کارشناسی ارشد شیمی)

اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی استان  
همدان

## فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ج	آشنایی با مؤسسه استاندارد
د	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
ز	پیش گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصطلاح و تعریف
۲	۴ اصول روش
۲	۵ تداخل ها
۳	۶ واکنشگرها
۵	۷ وسایل
۸	۸ روش آزمون
۱۲	۹ محاسبات
۱۲	۱۰ دقت
۱۴	۱۱ گزارش آزمون

## پیش گفتار

استاندارد " پلاستیک‌ها تعلیق‌های پلیمری اندازه‌گیری فرمالدئید آزاد روش آزمون " که پیش نویس آن در کمیسیون های مربوط توسط مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران تهیه و تدوین شده و در هفتادمین اجلاس کمیته ملی استاندارد شیمیایی و پلیمر مورخ ۸۹/۵/۲۵ مورد تصویب قرار گرفته است ، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ ، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود .

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت . بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منبع و مأخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO 15373: 2001, Plastics — Polymer dispersions — Determination of free formaldehyde

## پلاستیک‌ها تعلیق‌های پلیمری اندازه‌گیری فرمالدئید آزاد

هشدار- ممکن این استاندارد مستلزم به کار بردن واکنشگرهای شیمیایی، مواد سمی و روش‌های خطرناک باشد. این استاندارد ادعایی در بیان مسائل ایمنی ندارد، در صورت وجود چنین مواردی، مسئولیت لحاظ نمودن اقدامات ایمنی و سلامتی و تعیین قابلیت اجرایی محدودیت‌های نظارتی قبل از استفاده، برعهده کاربر این استاندارد است.

### ۱ هدف و دامنه کاربرد

۱-۴ هدف از تدوین این استاندارد ارائه دو روش برای اندازه‌گیری فرمالدئید (HCHO) آزاد در تعلیق‌های پلیمری<sup>۱</sup> است.

۲-۴ این استاندارد برای تعلیق‌های پلیمری اکریلیکی، آکریلونیتریل بوتادی ان، استایرن بوتادی ان کربوکسیله و وینیل استات کاربرد دارد. هر دو روش آزمون ممکن است برای تعلیق‌های پلیمری سایر ترکیبات نیز قابل استفاده باشد.

یادآوری ۴ روش الف، روش ترجیحی برای تعلیق‌های پلیمری با میزان فرمالدئید آزاد بیش از  $10 \text{ mg/kg}$  است. اگر اندازه‌گیری مقادیر فرمالدئید کمتر مدنظر باشد یا در موارد اختلاف، روش ب توصیه می‌شود.

یادآوری ۴ در هر دو روش تغییر در غلظت فرمالدئید آزاد که ممکن است ناشی از تغییر در خواص فیزیکی یا شیمیایی تعلیق‌های پلیمری باشد، به حداقل می‌رسد.

### ۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود.

در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن موردنظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی آنها مورد نظر است.

استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

۴-۱ استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸ سال ، آب مورد مصرف در آزمایشگاه تجزیه-ویژگیها و روشهای آزمون.

2-2 ISO 2227:1972, Formaldehyde solutions for industrial use - Determination of formaldehyde content.

### ۳ اصطلاح و تعریف

در این استاندارد، اصطلاح و تعریف زیر به کار می‌رود:

ضرب خاموشی<sup>۱</sup>

ضرب خاموشی ( $\epsilon$ ) برابر است با مقدار جذب ( $A$ ) ماده تقسیم بر غلظت ( $c$ ) (بر حسب مول بر لیتر) ضربدر طول مسیر (بر حسب سانتیمتر).

$$\epsilon = A/cl$$

## ۴ اصول روش

پلیمرهای پراکنده شده در داخل یک تعلیق پلیمری به وسیله صاف کردن، سانتریفوژ یا لخته سازی از فاز آبی جدا می‌شوند. محلول آبی حاصله (نمونه) ممکن است به طور مستقیم برای اندازه‌گیری فرمالدئید از طریق روش الف با افزودن واکنشگر ۴ و پنتان دی اون (واکنشگر ناش)<sup>۲</sup> و سپس اندازه‌گیری ضرب خاموشی در طول موج ۴۱۰nm استفاده شود. غلظت فرمالدئید با استفاده از منحنی کالیبراسیون حاصله از رسم نمودار ضرایب خاموشی محلول‌های استاندارد فرمالدئید نسبت به غلظت‌های فرمالدئید مربوطه تعیین می‌شود.

اگر روش ب برای نمونه محلول آبی حاصله قابل اجرا باشد، فرمالدئید از دیگر اجزا از طریق کروماتوگرافی مایع به روی یک ستون فاز معکوس اکتادسیل دی‌متیل‌سیلیل (C<sub>18</sub>) و یک فاز متحرک آبی جدا می‌شود. سامانه آشکار سازی از یک ظرف واکنش پسا ستونی<sup>۳</sup> که در اثر واکنش فرمالدئید با واکنشگر ۲، ۴ پنتان دی اون (واکنشگر ناش) مشتق لوتیدین را تولید می‌کند و یک آشکار ساز UV/vis که در طول موج ۴۱۰nm عمل می‌کند، تشکیل می‌شود.

**یادآوری ۴** غلظت فرمالدئید آزاد در محلول آبی از روی مساحت پیک‌های کروماتوگرام‌های استاندارد و نمونه (کالیبراسیون استاندارد خارجی) تعیین می‌شود. این روش برای فرمالدئید گزینشی می‌باشد.

**یادآوری ۴** تمام مراحل اندازه‌گیری مقدار فرمالدئید آزاد در تعلیق پلیمری باید به نحوی انجام شوند که تعادل بین فاز آبی و فاز پلیمری که می‌تواند به تولید یا مصرف فرمالدئید منجر شود، به هم نخورد. هر دو روش آزمون اندازه‌گیری مقادیر کم فرمالدئید آزاد در تعلیق‌های پلیمری را بدون برهم زدن تعادل‌های موجود فراهم می‌کنند.

## ۵ تداخل‌ها

## ۱۵ روش الف

استالدئید و گلی اکسیلیک اسید به عنوان ترکیبات مداخله کننده احتمالی شناخته شده‌اند. هر چند انتظار ایجاد تداخل استالدئید و گلی اکسیلیک اسید هنگامی است که غلظت این ترکیبات در مقایسه با غلظت فرمالدئید خیلی بیشتر (صد برابر و بیشتر) باشد.

1- Extinction coefficient  
2- Nash reagent  
3- Post-column reactor



## ۲۵ روش ب

این روش برای فرمالدئید گزینشی است چون گونه‌هایی مثل استالدئید، استون، بنزالدئید، فرمامید، فرمیک اسید، گلی اکسیلیک اسید و پروپیونالدئید که استعداد تداخل را دارند یا با کروماتوگرافی از فرمالدئید جدا می‌شوند و یا با واکنشگر ناش واکنش نمی‌هند.

چون ترکیب تعلیق‌های پلیمری خیلی متنوع است، ممکن است افزایش زمان انجام آزمون برای ترکیبات دیر شوئیده شونده<sup>۱</sup> الزامی باشد. ترکیباتی که بعد از آزمون در ستون باقی می‌مانند ممکن است در آزمون بعدی برای اندازه‌گیری فرمالدئید ایجاد مزاحمت کند.

### ۶ واکنشگرها (روش‌های الف و ب)

تنها از مواد با درجه خلوص تجزیه‌ای و آب درجه یک طبق استاندارد بند ۴ ۱ استفاده کنید، مگر آنکه مورد دیگری ذکر شده باشد،

۱ ۶ اسید استیک ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) گلاسیال

۲ ۶ استات آمونیوم ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ )

۳ ۶ فرمالدئید ( $\text{HCHO}$ )، محلول آبی ۳۷ درصد

۴ ۶ ۴ و ۲ پنتان دی اون (استیل استون) ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ )

۵ ۶ محلول اسید فسفریک ۳۳mM

۲٫۳ml از اسید فسفریک ۸۵٪ را در آب حل کنید به حجم یک لیتر برسانید.

۶ ۶ محلول پتاسیم فروسیانید سه آبه ۳۶g/l (محلول کارز<sup>۲</sup> یک)

۳۶ گرم پتاسیم فروسیانید سه آبه ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) را در آب حل کنید و به حجم یک لیتر برسانید.

۷ ۶ محلول سولفات مس هفت آبه ۷۲g/lit (محلول کارز دو)

۷۲ گرم سولفات مس هفت آبه ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) را در آب حل کنید و به حجم یک لیتر برسانید.

۸ ۶ هیدروکسید سدیم، ۰٫۱M

چهار گرم هیدروکسید سدیم را در آب حل کنید به حجم یک لیتر برسانید.

۹ ۶ دی سدیم هیدروژن فسفات ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )

۱۰ ۶ واکنشگر ناش، واکنشگر مشتق ساز پسا ستونی تهیه شده به صورت زیر:

۱ ۴۰ ۶ ۶۲٫۵ گرم آمونیوم استات (مطابق بند ۴ ۲) را به داخل یک بطری کهربایی یک لیتری دارای یک میله همزن منتقل کنید. ۶۰۰ml آب به داخل بطری اضافه کنید و روی یک همزن مغناطیسی مخلوط کنید تا استات آمونیوم به طور کامل حل شود.

1- Late-eluting compounds

2- Carrez solution

۴ ۱۰ ۲ با استفاده از یک پیپت به ترتیب ۷٫۵ml اسید استیک گلاسیال (مطابق بند ۶ ۱)، ۵ml از ۲ و ۴ پنتان دی اون (مطابق بند ۶ ۴) و ۳۸۷٫۵ml آب به بطری اضافه کنید و به طور کامل مخلوط کنید (۴۵ دقیقه مخلوط کردن پیشنهاد می‌شود).

یادآوری در صورت لزوم استفاده از غلظت‌های دیگر استات آمونیوم، اسید استیک گلاسیال و ۲ و ۴ پنتان دی اون در واکنشگرهای ناش امکان‌پذیر است.

۲ و ۴ پنتان دی اون حساس به نور است. در حین استفاده از تابش نور محافظت کنید. محلول واکنشگر ناش را به طور هفتگی تهیه کنید.

۴ ۱۰ ۳ واکنشگر ناش را به مخزن ظرف واکنش پسا ستونی (به بند ۶ ۶ ۱ ۲ مراجعه شود) منتقل کنید. مخزن باید از نور محافظت شود.

۴ ۱۰ ۴ واکنشگر ناش را تحت جریان گاز هلیوم، گاز زدایی کنید.

۶ ۱۱ فاز متحرک و رقیق کننده استاندارد، تهیه شده به صورت زیر:

۶ ۱۱ ۱ ۱٫۷۸ گرم دی سدیم هیدروژن فسفات (مطابق بند ۶ ۹) را به یک مخزن فاز متحرک دو لیتری که یک میله همزن مغناطیسی داخل آن است، منتقل کنید. دو لیتر آب اضافه کنید و روی همزن مغناطیسی تا حل شدن کامل فسفات سدیم مخلوط کنید.

۶ ۱۱ ۲ توسط اسید فسفریک ۳۳mM، PH محلول را در ۷٫۰ تنظیم کنید.

۶ ۱۱ ۳ شوینده استاندارد را با روش مشابه تهیه کنید.

۶ ۱۱ ۴ فاز متحرک را با جریانی از گاز هلیوم گاز زدایی کنید.

ممکن است آب بدون افزودن یک بافر به عنوان فاز متحرک استفاده شود. با این حال فاز متحرک آبی باید هنگامی استفاده شود که در تهیه نمونه از واکنشگرهای کارز استفاده شده باشد (به بند ۴ ۱ ۷ مراجعه شود).

۶ ۱۲ رقیق کننده نمونه (روش ب) تهیه شده به صورت زیر:

۶ ۱۲ ۱ رقیق کننده نمونه با همان روش توضیح داده شده برای فاز متحرک در بند ۶ ۱۱ ۱ تهیه می‌شود.

۶ ۱۲ ۲ مرحله نهایی تهیه رقیق کننده نیاز به تنظیم PH دارد. قبل از این مرحله، PH تعلیق پلیمری را تا حد  $\pm 0.1$  واحد PH اندازه‌گیری کنید. تعلیق پلیمری را توسط بافری که PH آن تا حد  $\pm 0.1$  واحد با PH تعلیق پلیمری برابر است به حجم یک لیتر برسانید. PH رقیق کننده را تا حد  $\pm 0.1$  واحد PH تعلیق پلیمری توسط NaOH (مطابق بند ۶ ۸) یا  $H_3PO_4$  (مطابق بند ۶ ۵) تنظیم کنید.

۶ ۱۳ محلول مرجع استاندارد (روش‌های الف و ب)

۶ ۱۳ ۱ محلول مرجع استاندارد ذخیره

۲۵ml محلول فرمالدئید ذخیره ۱٫۱۸ درصد ( $11840 \text{ mg/kg}$ ) را با افزودن ۰٫۸g محلول فرمالدئید ۳۷ درصد (مطابق بند ۶ ۳) به ۲۴٫۲g رقیق کننده استاندارد، تهیه کنید. این محلول فرمالدئید را طبق استاندارد بند ۴ ۲ عیار سنجی کنید.

جزء جرمی فرمالدئید را در محلول ذخیره برحسب  $\text{mg/kg}$  محاسبه کنید.

#### ۶-۳-۲ مجموعه محلول‌های مرجع استاندارد

مجموعه‌ای از محلول‌های مرجع استاندارد در محدوده غلظتی ۱ mg/kg تا ۱۵ mg/kg فرمالدئید در رقیق کننده استاندارد تهیه کنید.

#### ۶-۳-۳ تکرار تهیه

محلول‌های مرجع استاندارد و ذخیره را در هنگام عدم استفاده در یخچال نگهداری کنید. محلول‌های مرجع استاندارد و ذخیره باید به طور هفتگی تهیه شوند.

#### ۷ وسایل

تجهیزات و شیشه آلات عمومی آزمایشگاهی، همراه با وسایل زیر:

#### ۴-۱ بطری کهربایی

با ظرفیت یک لیتر، و قابلیت نور زدائی مرئی و ماوراء بنفش

#### ۴-۲ صافی نمونه

شامل سرنگ نمونه ۵ ml و یک مجموعه صافی ۰٫۱ μm برای حذف ریز ذره‌ها از محلول نمونه تهیه شده می‌باشد.

#### ۴-۳ سانتریفوژ دور بالا

با توان عمل در ۵۰۰۰۰ r/min (۲۷۵g) و یا بزرگتر (به بند ۴-۳ مراجعه شود)

#### ۴-۴ سانتریفوژ دور کم

با توان عمل در ۱۰۰۰ r/min (به بند ۴-۴ مراجعه شود)

#### ۴-۵ روش الف

نور سنج فوتو الکتریک یا اسپکتروفوتومتر [با قابلیت عمل در طول موج (۴۱۰ ± ۵) nm]

لوله آزمایش، لوله‌های رنگ سنج یا سل‌های نورسنجی (یک سانتی متر مطلوب است)

#### ۴-۶ روش ب

سامانه HPLC همراه با متعلقات بخش‌های زیر:

#### ۴-۶-۱ کروماتوگراف مایع

دارای یک شیر تزریق، ظرف واکنش پسا ستونی، یک آشکار ساز UV/visible با قابلیت کارکرد در ۴۱۰ nm و یک سامانه تحویل حلال ایزوکراتیک با قابلیت ارسال جریان فاز متحرک با سرعت ۰٫۶ ml/min. آشکار ساز UV/visible می‌تواند تلفیقی از یک لامپ تنگستن یا یک لامپ دتریوم با صافی‌های مناسب باشد.

#### ۴-۶-۲ ظرف واکنش پسا ستونی

شامل یک مخزن با قابلیت ارسال جریانی از واکنشگر تا سرعت ۰٫۵ ml/min و دارای یک مارپیچ واکنش جوش خورده که می‌تواند تا ۹۵°C گرما دهی شود و رابط اختلاط T شکل ثابت.

#### ۳ ۱ ۶ ۷ ستون کروماتوگرافی

به طول ۲۵۰mm و قطر داخلی ۴٫۶mm، پر شده با فاز ساکن معکوس حاوی ذرات C<sub>18</sub> پایدار در برابر PH و با ابعاد ۵m  $\mu$ .

در صورت لزوم ممکن است ستون‌های مناسب دیگر نیز استفاده شوند (برای مثال اسید سریع، ۱۰۰×mm۷٫۸mm)

#### ۴ ۱ ۶ ۷ ستون کروماتوگرافی محافظ

به طول ۱۰mm و قطر داخلی ۴٫۶mm، پر شده با فاز ساکن معکوس حاوی ذرات C<sub>18</sub> پایدار در برابر PH و با ابعاد ۵m  $\mu$ ، در صورت لزوم ممکن است ستون‌های مناسب دیگر نیز استفاده شوند.

#### ۵ ۱ ۶ ۷ سامانه خروجی داده

قادر به جمع آوری داده با سرعت یک نقطه بر ثانیه از یک آشکارساز با خروجی یک ولتی

#### ۶ ۱ ۶ ۷ آرایش کروماتوگراف مایع

یک شیر کنترل همراستا بین پمپ و تزریق کننده قرار می‌گیرد ستون‌های تجزیه‌ای و محافظ به تزریق کننده متصل می‌شوند. خروجی ستون تجزیه‌ای به صورتی که در بند ۷ ۱ ۶ ۷ توضیح داده شده است به رابط اختلاط T شکل متصل می‌شود.

#### ۷ ۱ ۶ ۷ آرایش ظرف واکنش پسا ستونی (PCR)

مشترک ساز پسا ستونی قبل از ورود به یک طرف رابط اختلاط T شکل از میان یک فرونشاندنده پالس و یک شیر کنترل همراستا عبور می‌کند. خروجی ستون تجزیه‌ای به ورودی دیگر رابط اختلاط T شکل متصل می‌شود. ماریپیچ واکنش به خروجی رابط اختلاط T شکل متصل می‌شود. لوله استیلی با قطر داخلی ۰٫۲۵mm برای ایجاد اتصال استفاده می‌شود. لوله‌های استیلی باید در حداقل طول استفاده شوند. رابط اختلاط T شکل و ماریپیچ واکنش داخل یک آون در ۹۵C° درجه قرار می‌گیرند. یک لوله استیلی با طول ۴۰cm و قطر ۰٫۲۵mm به خروجی ماریپیچ واکنش متصل می‌شود و داخل یک حمام آب همزن دار با دمای معمولی قرار می‌گیرد (این آرایش به صورت یک مبدل حرارت عمل می‌کند). انتهای خروجی لوله استیلی به آشکارساز UV/visible متصل می‌شود. شکل یک، طرح نمادینی از سامانه آزمون را نشان می‌دهد.

#### ۸ ۱ ۶ ۷ شرایط کارکردی

کروماتوگراف مایعی را بر طبق راهنمایی‌های سازنده و شاخص‌های زیر تنظیم کنید:

دمای ستون: متعارف

فاز متحرک: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>، ۶٫۳mM (PH=7) یا آب

سرعت جریان: ۰٫۶ml/min

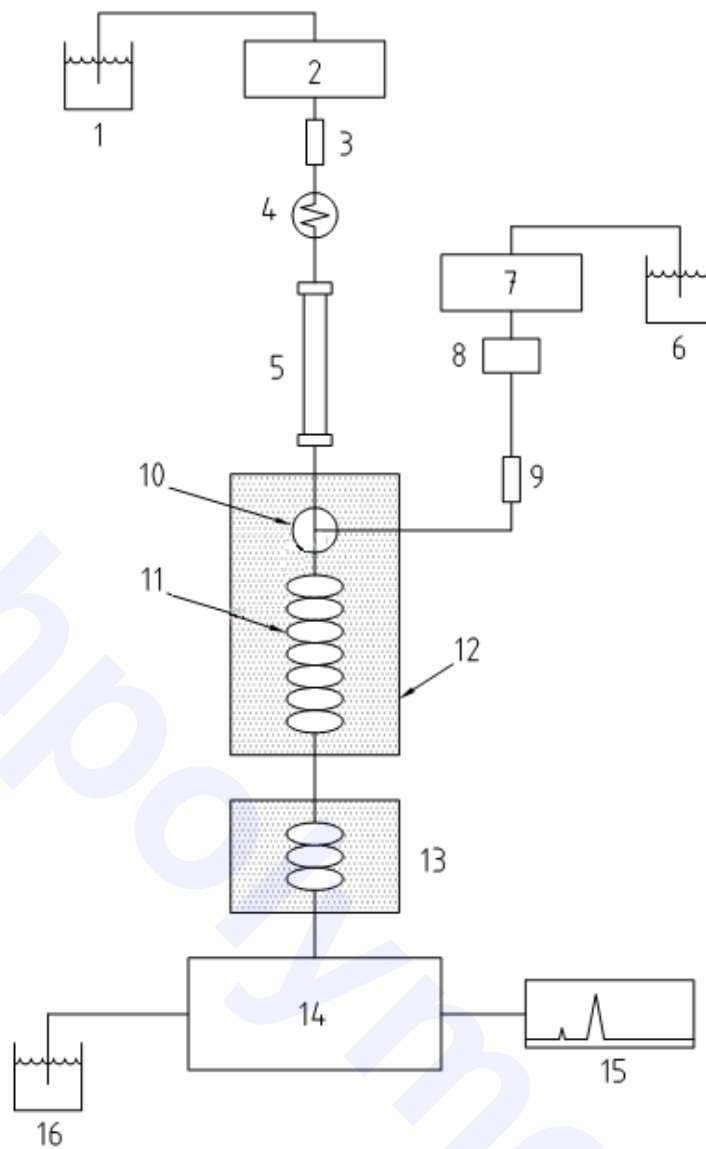
حجم تزریق: ۵۰۱  $\mu$

دمای PCR: ۹۵C°

سرعت جریان PCR: ۰٫۵ml/min

آشکار ساز: UV/ visible (۴۱۰ ± ۵)nm

اجازه دهید دستگاه به حالت تعادل برسد تا یک خط مبنا پایدار در سامانه داده به دست آید.



راهنما:

۱	فاز متحرک	۹	شیر کنترل داخلی
۲	پمپ	۱۰	رابط اختلاط T شکل
۳	شیر کنترل داخلی	۱۱	ماریپج واکنش
۴	تزریق کننده	۱۲	گرمکن (با دمای $95^{\circ}\text{C}$ )
۵	ستون	۱۳	حمام آب (با دمای متعارف)
۶	واکنشگر ناش	۱۴	آشکار ساز UV/visible
۷	پمپ PCR	۱۵	سامانه خروجی داده‌ها
۸	فرو نشاننده پالس	۱۶	پساب

شکل ۴- نمودار نمادین سامانه‌های کرماتوگرافی مایع و ظرف واکنش پسا ستونی

۲۶۷ سرنگ

با ظرفیت  $100\mu$

۷ روش آزمون

۱۷ تهیه محلول آزمون

۱۴۷ رقیق سازی نمونه آزمون

مقدار نمونه استفاده شده برای آزمون به ویژگی تعلیق پلیمری و حد اندازه گیری مورد نیاز بستگی دارد. داخل یک ظرف حجم سنجی  $25\text{ml}$  به طور تقریبی  $0.1\text{g}$  تا  $1.0\text{g}$  نمونه را با تقریب  $0.1\text{g}$  وزن کنید. با افزودن به طور تقریبی  $10\text{ml}$  از رقیق کننده استاندارد (مطابق بند ۶ ۱۱) (روش ب) یا آب (روش الف) رقیق و حداقل به مدت ۳۰ دقیقه به طور کامل تکان دهید. برای آزمون، یک محلول آبی شفاف و عاری از ذرات از تعلیق پلیمری رقیق شده مورد نیاز می باشد. سه روش برای تهیه یک محلول مناسب برای آزمون توضیح داده شده است (به بند ۷ ۱ تا ۲ تا ۷ ۴ مراجعه شود).

۲۴۷ صاف کردن

محلول تهیه شده در بند ۷ ۱ را با رقیق کننده نمونه (مطابق بند ۶ ۱۲) (روش ب) یا آب (روش الف) (حجم تعریف شده) تا خط نشانه رقیق کنید. محلول را با استفاده از یک صافی  $0.1\mu\text{m}$  (مطابق بند ۶ ۲) صاف کنید. محلول زیر صافی را برای آزمون استفاده کنید.

یادآوری در صورت نیاز محلول زیر صافی را می توان با رقیق کننده نمونه رقیق تر کرد.

۳۴۷ سانتریفوژ

قبل از سانتریفوژ، محلول آزمون (مطابق بند ۷ ۱) را تا خط نشانه با رقیق کننده نمونه (مطابق بند ۶ ۱۲) (روش ب) یا آب (روش الف) رقیق کنید. سرعت باید حداقل  $50000\text{ r/min}$  در  $20^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه باشد. مایع شناور را قبل از آزمون با یک صافی  $0.1\mu\text{m}$  (مطابق بند ۶ ۲) صاف کنید.

یادآوری محلول زیر صافی را در صورت نیاز می توان با رقیق کننده نمونه رقیق تر کرد.

۴۴۷ لخته سازی

$2\text{ml}$  محلول واکنشگر کارز یک (مطابق بند ۶ ۶) و  $2\text{ml}$  محلول واکنشگر کارز دو (مطابق بند ۶ ۷) را به محلول آزمون (مطابق بند ۷ ۱) برای لخته ای شدن اضافه کنید. تا خط نشانه با استفاده از رقیق کننده نمونه (مطابق بند ۶ ۱۲) (روش ب) یا آب (روش الف) رقیق کنید و به طور کامل به مدت به طور تقریبی ۳۰ دقیقه تکان دهید. سپس مایع شناور را با صافی  $0.1\mu\text{m}$  صاف کنید. قبل از صاف کردن اجزاء جامد می توانند با سانتریفوژ در دور کم ( $1000\text{ r/min}$ ) جداسازی شوند.

یادآوری در صورت نیاز محلول زیر صافی را می توان با رقیق کننده نمونه رقیق تر کرد.

## ۲۴ محلول شاهد

مراحل مشروح در بند ۱۷ را با رقیق کننده استاندارد جهت حصول محلول شاهد تکرار کنید. برای هر یک از روش کارهای استفاده شده (به بندهای ۲۱، ۳۱، ۴۱ مراجعه شود) یک محلول شاهد تهیه کنید.

## ۳۴ آزمون کنترل (روش ب)

۱۴۷ چگونگی عملکرد صحیح سامانه را با تزریق  $50\mu\text{l}$  از یک محلول مرجع استاندارد فرمالدئید  $10\text{ mg/kg}$  (به بند ۲۱۳۶ مراجعه شود) اندازه گیری کنید. یک نمونه کروماتوگرام بدست آمده از استاندارد فرمالدئید  $10\text{ mg/kg}$  در شرایط مشروح در بند ۷۶۸، در شکل ۲ نشان داده شده است. نامتقارنی پیک<sup>۱</sup>  $A_s$  در ۱۰ درصد ارتفاع پیک برای فرمالدئید باید در گستره ۰٫۸ تا ۱٫۷ باشد. زمان بازداری نوعی برای فرمالدئید ۶ دقیقه است.

۲۳۷ زمان اجرای آزمون ۱۰ دقیقه است. اگر ترکیبات دیر شسته شوند با پیک فرمالدئید در آزمون های بعدی تداخل ایجاد کند، زمان اجرای آزمون ممکن است تا ۲۰ الی ۳۰ دقیقه نیز افزایش یابد.

## ۴۴ کالیبراسیون

### ۱۴۷ روش الف

۱۴۴ بسته به روش تهیه محلول آزمون استفاده شده دو نوع کالیبراسیون مشخص شده است (به بند ۱۷ مراجعه شود).

اگر محلول آزمون با صاف کردن (به بند ۲۱۷ مراجعه شود) یا سانتریفوژ (به بند ۳۱۷ مراجعه شود) تهیه شده باشد،  $5\text{ ml}$  از هر محلول مرجع استاندارد را به طور مستقیم با  $5\text{ ml}$  از واکنشگر ناش به صورتی که در بند ۷۵۱ توضیح داده شده است، واکنش دهید.

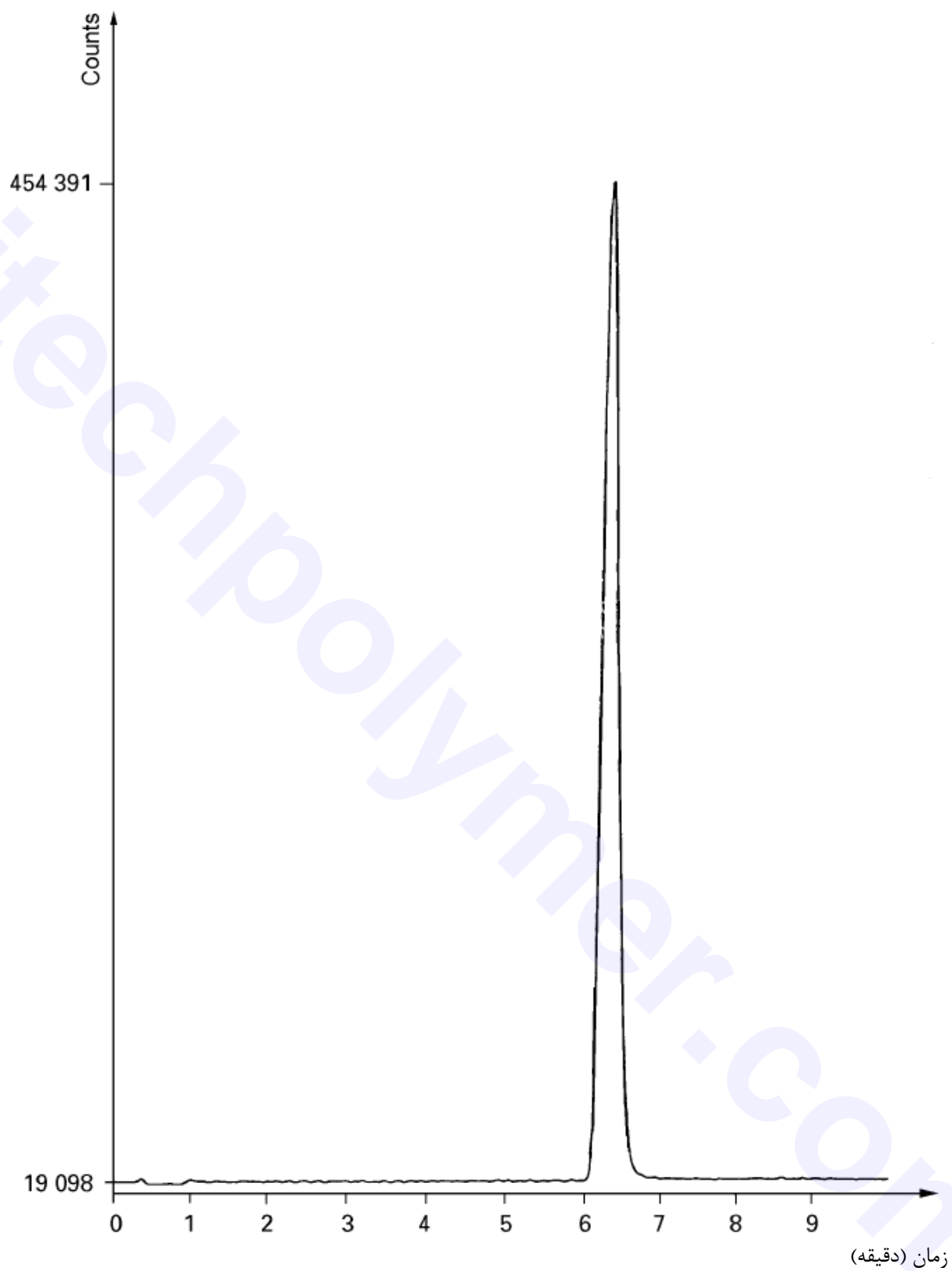
اگر محلول آزمون با لخته سازی تهیه شده باشد (به بند ۷۶۴ مراجعه شود)،  $20\text{ ml}$  از هر محلول مرجع استاندارد را به داخل یک بالن حجم سنجی  $25\text{ ml}$  همراه با  $2\text{ ml}$  از محلول کارز یک و  $2\text{ ml}$  محلول کارز دو بریزید و تا خط نشانه با آب رقیق کنید.  $5\text{ ml}$  از هر یک از این مخلوط های حاصل را با  $5\text{ ml}$  از واکنشگر ناش به صورتی که در بند ۷۵۱ توضیح داده شده است، واکنش دهید.

۲۱۴۷ ضریب خاموشی محلول های استاندارد را اندازه گیری کنید و یک منحنی کالیبراسیون با ترسیم ضریب خاموشی نسبت به جزء جرمی فرمالدئید در محلول مرجع استاندارد (مطابق بند ۲۱۳۶) تهیه کنید. منحنی کالیبراسیون باید خطی باشد.

### ۲۴۷ روش ب

۱۴۴۷  $50\mu\text{l}$  از هر محلول مرجع استاندارد (مطابق بند ۲۱۳۶) و واکنشگر شاهد (رقیق کننده و استاندارد، مطابق بند ۱۱۶) را به کروماتوگراف مایع تزریق کنید.

۲۴۴۷ مساحت زیر پیک فرمالدئید در کروماتوگرام به عنوان میزان کمی مقدار فرمالدئید موجود در نظر گرفته می شود.



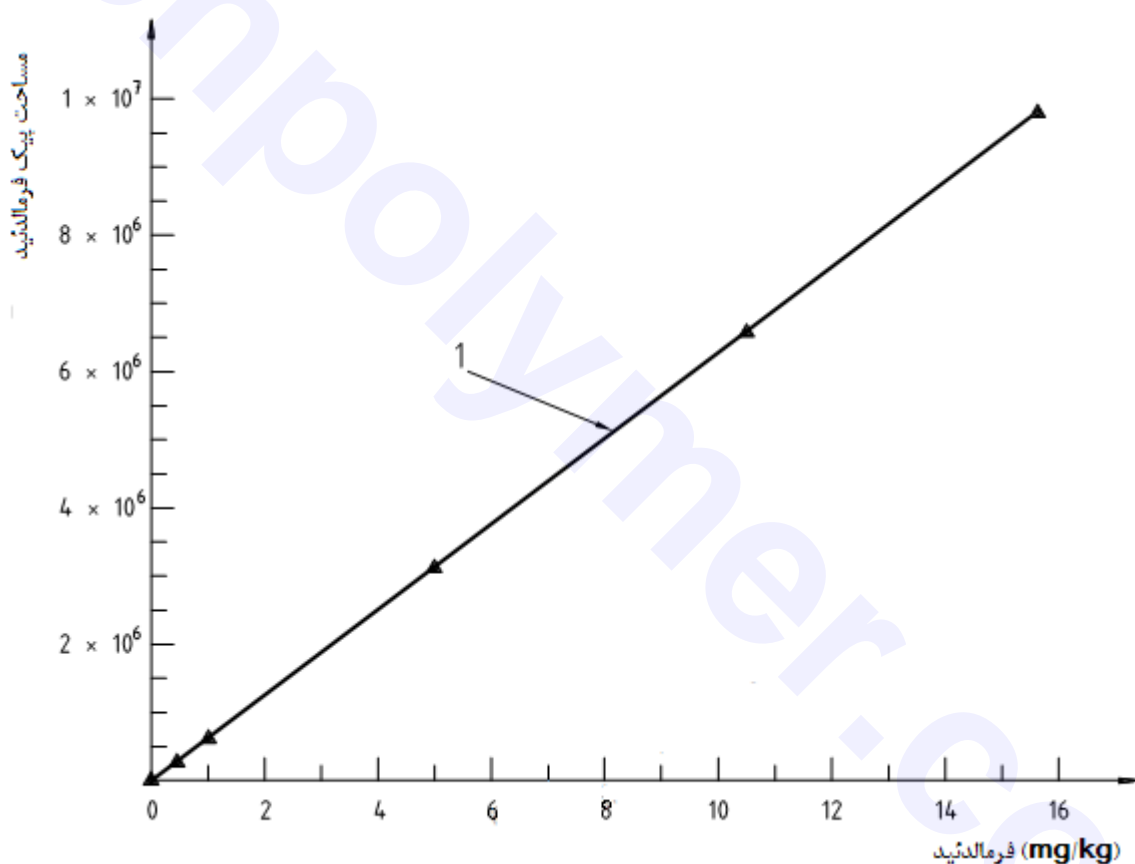
شکل ۴ کروماتوگرام محلول مرجع استاندارد فرمالدئید با غلظت ۱۰ mg/kg



۳ ۴ ۴ ۷ مساحت زیر پیک فرمالدئید را اندازه‌گیری کنید (به یادآوری یک مراجعه شود) یک منحنی کالیبراسیون با ترسیم مساحت زیر پیک نسبت به جزء جرمی (mg/kg) فرمالدئید به صورتی که در شکل ۳ نشان داده شده است، تهیه کنید. کالیبراسیون باید برای اطمینان از عملکرد صحیح تمام قسمت‌های سامانه کروماتوگرافی و عدم خروج غلظت فرمالدئید از محدوده پاسخ خطی قسمت‌های مختلف سامانه یعنی ستون، آشکارساز، مساحت سنج و قسمت‌های دیگر انجام شود. منحنی کالیبراسیون باید خطی باشد (یادآوری ۲ را ببینید).

یادآوری ۴ دقت گزارش شده در بند ۹ از نتایج بدست آمده با مساحت سنج الکترونیکی یا رایانه‌های on-line حاصل شده است. در صورت استفاده از روش‌های انتگرال‌گیری یا اندازه‌گیری مساحت پیک ممکن است گزارش دقت به کار نرود.

یادآوری ۴ دقت گزارش شده در بند ۹ براساس یک منحنی کالیبراسیون حاصله از حداقل پنج استاندارد کالیبراسیون (شکل ۳ را ببینید) به دست آمده است. در صورت استفاده از تعداد کمتری از استانداردهای کالیبراسیون (به دلیل نادرستی احتمالی دقت) ممکن است گزارش دقت به کار نرود.



راهنما:

$$y = 19093 + \left(6.428 \times 10^5\right) x$$

ضریب تطابق = ۰.۹۹۹۹۷

شکل ۳ منحنی کالیبراسیون نوعی

#### ۵ ۷ اندازه‌گیری فرمالدئید

##### ۱ ۵ ۷ روش الف

۵ml از محلول آزمون تهیه شده در بند ۷ ۱ و ۷ ۲ یا ۷ ۳ را به ۵ml واکنشگر ناش (مطابق بند ۶ ۱۰) اضافه کنید. این مخلوط را برای ۱۰ دقیقه در حمام آب با دمای  $60^{\circ}\text{C}$  نگهدارید. بعد از خنک شدن تا دمای اتاق، ضریب خاموشی محلول را به وسیله اسپکتروفومتر (مطابق بند ۷ ۵ ۱) اندازه‌گیری کنید.

##### ۲ ۵ ۷ روش ب

۷ ۴ ۵ ۷ محلول زیر صافی تهیه شده در بند ۷ ۲، ۷ ۳ یا ۷ ۴ را با تزریق  $50\ \mu\text{l}$  از آن به داخل کروماتوگراف مایع، آزمون کنید.

۷ ۴ ۵ ۷ با استفاده از زمان بازداری، پیک فرمالدئید را در کروماتوگرام مشخص کنید.

۷ ۴ ۵ ۷ مساحت زیر پیک فرمالدئید را اندازه‌گیری کنید (به یادآوری بند ۷ ۴ ۴ ۳ مراجعه شود).

۷ ۴ ۵ ۷ واکنشگر شاهد (رقیق کننده استاندارد) (به بند ۶ ۱۱ مراجعه شود) و محلول شاهد (به بند ۶ ۲ مراجعه شود) را آزمون کنید.

#### ۹ محاسبات

۹ ۱ جزء جرمی فرمالدئید در تعلیق پلیمری رقیق شده ( $w_{f,d}$ ) را با خواندن جزء جرمی فرمالدئید بر حسب mg/kg از روی منحنی کالیبراسیون بر اساس ضریب خاموشی اندازه‌گیری شده (روش الف) یا مساحت پیک محاسبه شده (روش ب) به دست آورید.

۹ ۲ جزء جرمی فرمالدئید در نمونه آزمون ( $w_{f,o}$ ) را با اصلاح جزء جرمی فرمالدئید به دست آمده در تعلیق پلیمری رقیق شده براساس رابطه (۱) اندازه‌گیری کنید.

$$w_{f,o} = w_{f,d} \times K_d \quad (1)$$

که در آن:

$w_{f,d}$ : جزء جرمی فرمالدئید در تعلیق پلیمری رقیق شده بر حسب mg/kg ؛

$K_d$ : ضریب رقیق سازی تعلیق پلیمری رقیق شده.

به یاد داشته باشید که ضریب رقیق سازی به روش (به بندهای ۷ ۲ و ۷ ۳ و ۷ ۴ مراجعه شود) استفاده شده برای تهیه محلول آزمون بستگی دارد.

#### ۱۰ دقت (برای روش ب)

##### ۱ ۴۰ تخمین‌های دقت

تخمین‌های دقت براساس مطالعات بین آزمایشگاهی است که طی آن ۵ آزمایشگاه مختلف در مدت ۴ روز چهار نمونه را به صورت هر نمونه دو بار مورد آزمون قرار داده‌اند (بند ۱ را ببینید). ضرایب انحراف درون آزمایشگاهی و بین آزمایشگاهی در جداول یک و دو داده شده است.

جدول ۴ ضرایب انحراف درون آزمایشگاهی

ضریب انحراف %	درجه آزادی	میانگین HCHO mg/kg
۴,۴۰	۱۵	۹۰۰
۷,۰۷	۱۵	۳۰۰
۱۳,۳۴	۱۵	۱۰
۲۵,۷۷	۱۵	۱

جدول ۴ ضرایب انحراف بین آزمایشگاهی

ضریب انحراف %	درجه آزادی	میانگین HCHO mg/kg
۵,۴۶	۴	۹۰۰
۷,۰۷	۴	۳۰۰
۱۸,۸۳	۴	۱۰
۲۷,۴۲	۴	۱

براساس این ضرایب، ملاک داده شده در بندهای ۲۹ و ۳۹ را می‌توان برای قضاوت در مورد قابلیت پذیرش نتایج در سطح اطمینان ۹۵٪ استفاده کرد.

#### ۲۴۰ تکرار پذیری

اگر اختلاف دو نتیجه (هر کدام میانگین دو بار اندازه‌گیری) که به وسیله یک نفر در روزهای متفاوت بدست آمده‌اند، بیش از مقادیر داده شده در جدول ۳ باشند، توصیه می‌شود نتایج مشکوک تلقی شوند.

جدول ۴ حدود تکرار پذیری

حد ۹۵٪	ضریب انحراف %	درجه آزادی	میانگین HCHO (mg/kg)
۶,۶۲	۴,۴۰	۱۵	۹۰۰
۱۰,۶۴	۷,۰۷	۱۵	۳۰۰
۲۰,۰۸	۱۳,۳۴	۱۵	۱۰
۳۸,۷۸	۲۵,۷۷	۱۵	۱

#### ۳۴۰ تجدیدپذیری

اگر اختلاف دو نتیجه (هر کدام میانگین دو بار اندازه‌گیری) که به وسیله کاربرانی در آزمایشگاه‌های مختلف بدست آمده‌اند، بیش از مقادیر داده شده در جدول ۴ باشند، توصیه می‌شود نتایج مشکوک تلقی شوند.

جدول ۴ حدود تجدید پذیری

حد ۹۵٪	ضریب انحراف	درجه آزادی	میانگین HCHO
--------	-------------	------------	--------------

	٪		(mg/kg)
۱۰,۷۰	۵,۴۶	۴	۹۰۰
۱۳,۸۶	۷,۰۷	۴	۳۰۰
۳۶,۹۱	۱۸,۸۳	۴	۱۰
۵۳,۷۴	۲۷,۴۲	۴	۱

#### ۴۰ بایاس<sup>۱</sup>

از آنجائیکه هیچ نوع ماده مرجع استاندارد مناسبی برای تعیین میزان خطای سیستماتیک و میزان انحراف نتایج از مقدار پیش‌بینی شده وجود ندارد، میزان بایاس قابل تعیین نمی باشد.

#### ۱۱ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد:

۱-۱۱ ارجاع به این استاندارد؛

۲-۱۱ تمام جزئیات لازم برای شناسایی کامل نمونه آزمایش شده؛

۳-۱۱ میانگین عددی دو بار اندازه‌گیری برحسب mg/kg و اختلاف بین دو اندازه‌گیری به عنوان تخمینی از

دقت؛

۴-۱۱ تاریخ انجام آزمون.