

doc. dr. **Bojana Vončina**, univ. dipl. inž.
Nataša Majcen, univ. dipl. inž.,
red. prof. dr. **Alenka Majcen Le Marechal**, univ. dipl. inž.
Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo,
Smetanova 17, SI-2000 Maribor; e-pošta: bojana.voncina@uni-mb.si
Dominika Bezek, univ. dipl. inž.
Tekstilna tovarna Zvezda, Savska cesta 46, SI-4000 Kranj,
doc. dr. **Darinka Brodnjak Vončina**, univ. dipl. inž.
Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo,
Smetanova 17, SI-2000 Maribor

Določanje prostega formaldehida na bombažnih tekstilnih substratih s pomočjo HPLC

Sproščanje formaldehida iz vrbunsko apretiranega materiala je za zdravje in varnost ljudi škodljivo zaradi morebitne kancerogenosti formaldehida. Natančnost standardne testne metode za določanje prostega formaldehida, Japan Law 112 je odvisna od vsebnosti formaldehida v vzorcu. Vsebnosti formaldehida pod 20 mg/kg s to metodo ne moremo določiti. Zaznavanje nizkih vsebnosti formaldehida je pomembna predvsem na nekaterih področjih, kot so otroška oblačila, kjer bi lahko uporabili tekočinsko kromatografijo. Tekstilne substrate, obdelane z različnimi reagenti za zamreženje, smo ekstrahirali z vodo in prosti formaldehid določili z acetilacetonsko metodo. Rezultate, dobljene s standardno testno metodo, Japan Law 112, kjer smo uporabili UV/VIS spektrofotometer, smo primerjali z rezultati, dobljenimi s HPLC, kjer je separacija potekala na RP C 18 koloni in z vodo : MeOH kot mobilno fazo. Meja detekcije in meja kvantitativne določitve je boljša z uporabo HPLC metode. Koncentrationsko območje pri HPLC metodi je od 0,3 do 3000 mg/kg.

***Ključne besede:** vrbunsko apretiranje, prosti formaldehid, UV/VIS spektrofotometrija, visokozmogljiva tekočinska kromatografija*

Determination of Free Formaldehyde on Cotton Textile Substrates by Using HPLC

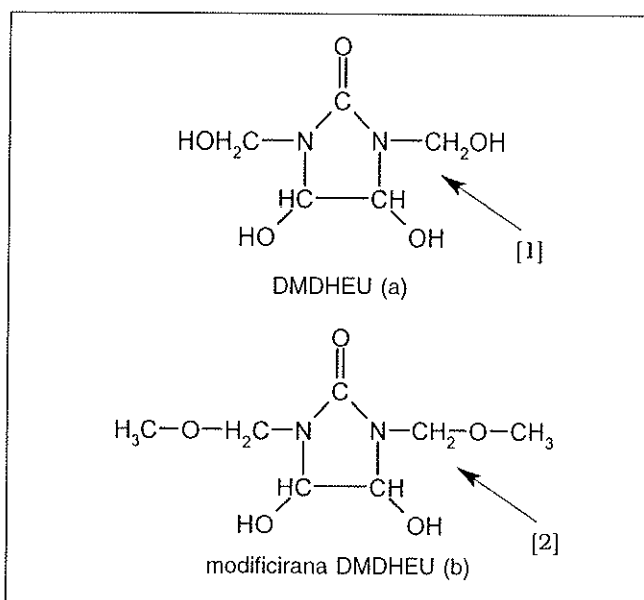
Release of formaldehyde from durable press treated fabrics is a problem for human health and safety because formaldehyde is suspected to be carcinogenic. The accuracy of the standard test method for free formaldehyde determination, Japan Law 112, depends on the formaldehyde content in the sample. The formaldehyde contents under 20 mg/kg cannot be determined by this method. The detection of the low formaldehyde contents is important particularly in some fields, like children clothing, so the High performance liquid chromatography was used. Textile substrates with different crosslinking reagents finished were extracted with water to detect free formaldehyde by the acetylacetone method. The results obtained by the standard test method, Japan Law 112, in which UV/VIS spectrometer was used, were compared with the results obtained by the HPLC method where separation was performed on RP C 18 column with water : MeOH as a mobile phase. It was shown that the detection limit and the limit of quantification were improved using the HPLC method. The concentration range obtained by the HPLC method is from 0.3 to 3000 mg/kg.

***Key words:** durable press finishing, free formaldehyde, UV/VIS spectroscopy, High performance liquid chromatography*

1.0 UVOD

Naravna vlakna imajo poleg dobrih lastnosti, kot sta udobje in mehki otip, tudi nekatere slabe lastnosti, kot na primer slaba dimenzijska stabilnost in mečkanje med pranjem in nošenjem. Najučinkovitejši reagenti za zamreženje za vrhunsko apretiranje celuloznih vlaken so formaldehidni adukti sečnine, ki sproščajo formaldehid med proizvodnjo in nošenjem tako obdelanih oblačil.^[1-3]

Formaldehidni reagenti za vrhunsko apretiranje vsebujejo v svoji strukturi N-metilolno ^[1] ali N-alkoksimetilno skupino ^[2] (slika 1).



Slika 1: Dimetilol-dihidroksi-etilen sečnina (DMDHEU) z N-metilolno skupino (a)^[1] in modificirana DMDHEU z N-metoksimetilno skupino (b)^[2]

Sproščanje formaldehida iz apretiranih materialov je škodljivo za zdravje in varnost ljudi zaradi morebitne kancerogenosti formaldehida. Krajše izpostavljanje formaldehidu povzroči draženje očne in nosne sluznice, kožne izpuščaje in glavobole. Učinki daljšega izpostavljanja še niso povsem znani, vendar zaradi same škodljivosti in zaradi zakonodaje glede uporabe formaldehidnih izdelkov razvijajo nove reagente, kot na primer vrhunska apreturna sredstva z nizko vsebnostjo formaldehida in ostale alternativne brezformaldehidne reagente (polikarboksilne kisline, derivati imidazolidinona)^[4-10].

Vrednost prostega formaldehida je dejanski pokazatelj kakovosti zamreženja. Zaradi tega je izraz »prosti formaldehid« kakovostni kriterij za mnoge formaldehidne vrhunske apreture.

Vrednost prostega formaldehida na apretiranem tekstilnem materialu je odvisna od kemijske strukture reagenta za zamreženje in od pogojev zamreženja. V uporabi so številne testne metode za določitev proste-

ga formaldehida, kot so na primer Japan Law 112, AATCC-112, Shirley metoda in druge.

Japan Law 112 metoda vključuje ekstrakcijo, ki povzroči delno hidrolizo apreturnega sredstva in dodatno sproščanje formaldehida. Zaradi relativno visoke temperature ekstrakcije lahko pričakujemo povečano hidrolizo $>NCH_2OH$ in $>NCH_2O$ -cel vezi. Z Japan Law 112 metodo določamo prosti formaldehid in tisti formaldehid, ki se sprosti med hidrolizo N-metilolnih skupin. S to metodo lahko simuliramo obnašanje zamreženega materiala na koži.

Natančnost standardne testne metode za določanje prostega formaldehida, Japan Law 112 je odvisna od vsebnosti formaldehida v vzorcu. Vsebnosti formaldehida pod 20 mg/kg s to metodo ne moremo določiti. Prisotnost nizkih koncentracij formaldehida na apretiranih materialih smo določali s HPLC.

2.0 EKSPERIMENTALNI DEL

Sproščanje formaldehida iz tekstilnega substrata in prosti formaldehid smo določali s standardno metodo, Japan Law 112 metodo (*Harmful Substance Containing Household Products Control Law 112*) z uporabo UV/VIS spektrofotometrične detekcije in s HPLC metodo, kjer smo separacijo izvršili z elucijo z mobilno fazo metanol-voda na reverzno fazni koloni, UV/VIS detektor je bil naravnan na valovno dolžino 410 nm.

Izvedli smo validacijo linearnosti in določili natančnost in točnost analiz. Grubbs in Beckov test smo uporabili za iskanje odstopajočih meritev (ubežnikov). Določili smo naklon in odsek regresijske premice (vodna raztopina in raztopina ekstrakta). Izračunali smo koeficient kvalitete (QC), za preverjanje heteroscedastičnosti smo uporabili F-test, nato smo preverili ujemanje modela z ANOVA testom ^[11-14].

Tekstilni material:

100-odstotna bombažna tkanina, beljena in mercerizirana, s ploščinsko maso 140 g/m².

Kemikalije:

Uporabili smo dva reagenta za zamreženje (modificirani DMDHEU) z nizko vsebnostjo formaldehida:

- POSKUS A1
42 g/l modificirane DMDHEU
20 g/l mehčalca
1 g/l površinsko aktivnega sredstva
11 g/l katalizatorja
- POSKUS A2
60 g/l modificirane DMDHEU
20 g/l mehčalca
1 g/l površinsko aktivnega sredstva
15 g/l katalizatorja

Uporabili smo dve brezformaldehidni zamreževali:

• **POSKUS B1**

- 80 g/l zamreževala (derivat imidazolidinona)
- 20 g/l mehčalca
- 1 g/l površinsko aktivnega sredstva
- 22 g/l katalizatorja

• **POSKUS B2**

- 100 g/l zamreževala (derivat imidazolidinona)
- 20 g/l mehčalca
- 1 g/l površinsko aktivnega sredstva
- 20 g/l katalizatorja

Nanos reagentov za zamreženje na tekstilni material

Material smo omočili v kopeli in oželi na ožemalnih valjih, tako da je bil ožemalni učinek 100-odstoten. Nato smo material sušili pri 110 °C 5 minut. Po fiksiranju 30 sekund na 170 °C smo količino prostega formaldehida na zamreženem materialu določali s standardno testno metodo Japan Law 112 in z uporabo HPLC. Apretiranje tekstilnega materiala smo ponovili 4 do 6 krat za vsak sistem zamreženja.

2.1 Japan Law 112 standardna testna metoda

• **Aparature:**

Za analize prostega formaldehida na tekstilnem materialu smo uporabljali spektrofotometer Cary 1E, Varian.

• **Priprava standardnih raztopin:**

Pripravili smo standardne raztopine formaldehida s koncentracijami 0,3, 0,6, 0,9, 3,0, 6,0, 15,0 in 30,0 mg/l v obliki 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina. Za pripravo raztopin smo uporabili vodo in matrično raztopino (ekstrakt neapretiranega bombažnega materiala). Pripravili smo 6 ponovitev za vsak koncentracijski nivo.

• **Priprava vzorcev:**

Formaldehid smo ekstrahirali iz tekstilnega vzorca z vodo pri 40 °C. V topli vodi ekstrahiran formaldehid pretvorimo s pomočjo acetilacetonskega reagenta (Nash reagent) v rumeno obarvan 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidin. Mehanizem te reakcije je prikazan na

sliki 2 [9]. Vsebnost formaldehida smo določali kolorimetrično pri valovni dolžini 412 nm, referenčni vzorec je bila voda.

2.2 HPLC metoda

• **Aparature:**

Uporabljali smo HPLC črpalko Varian Prostar 210 z Varian Prostar 310 UV/VIS detektorjem in STAR Chromatography Workstation Varian 4.5. Za separacijo smo uporabili LiChrosorb RP-18 (4,0 mm x 250 mm) kolono z velikostjo delcev 7 μm. Separacijo smo izvršili s pomočjo mobilne faze metanol-voda (70 : 30 v/v). Pretok je bil 1,5 ml/min. Količina injiciranega vzorca je bila 20 μl, uporabili smo valovno dolžino detekcije 410 nm, tlak 140 bar in kolono pri sobni temperaturi.

• **Priprava standardnih raztopin:**

Pripravili smo standardne raztopine formaldehida sledečih koncentracij: 0,075, 0,15, 0,3, 0,6, 0,9, 3,0, 6,0, 15,0 in 30,0 mg/l v obliki 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina. Pripravili smo standardne vodne raztopine in matrične raztopine (ekstrakt neapretiranega bombažnega materiala). Pripravili smo 6 ponovitev na vsakem koncentracijskem nivoju.

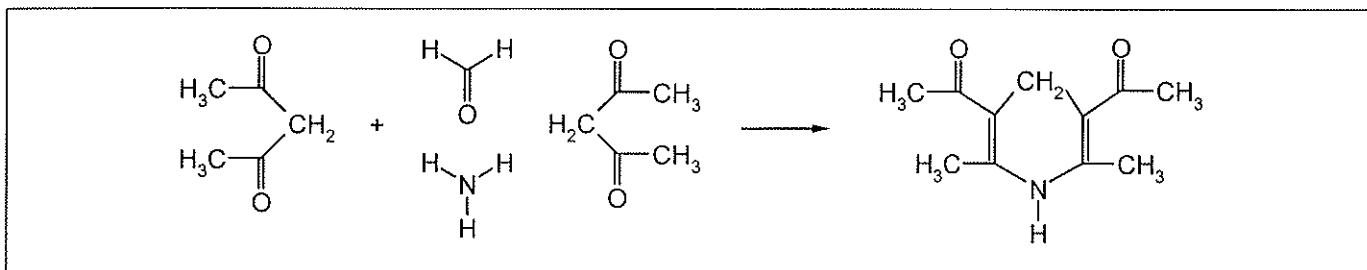
• **Priprava vzorcev:**

Prosti formaldehid smo ločili od materiala z ekstrakcijo v topli vodi in ga z acetilacetonskim reagentom pretvorili v rumeno obarvano substanco (3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidin). Pripravljene vzorce smo filtrirali pred injiciranjem. Metodo smo testirali z vzorci, ki so vsebovali do 3000 mg/kg formaldehida.

3.0 REZULTATI IN RAZPRAVA

3.1 Japan Law 112 testna metoda

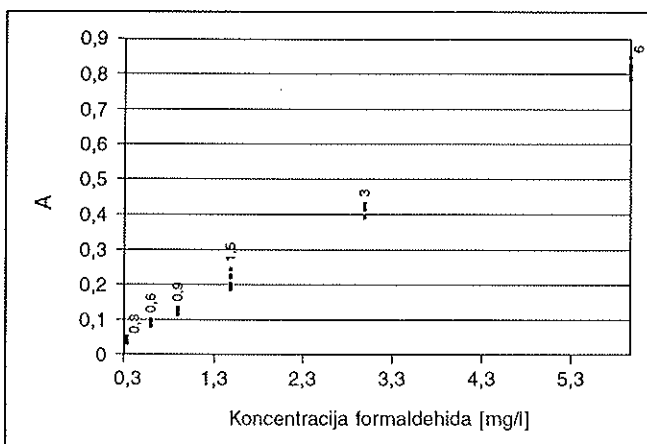
Izvedli smo validacijo linearnosti in določili točnost in natančnost metode. Linearnost v merilnem območju 0,3 do 30,0 mg/l smo določali s korelacijskim koeficientom, koeficientom kvalitete (QC) in z ANOVA testom. Validirali smo koncentracijsko območje pokrito s 6 koncentracijskimi nivoji, za vsak nivo smo izvedli 6 ponovitev.



Slika 2: Pretvorba formaldehida z acetilacetonskim reagentom do rumeno obarvanega 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina

Korelacijski koeficient za standardne vodne raztopine in za matrične raztopine je bil večji od 0,99, QC je bil manjši od dovoljenih 5 % in ANOVA test je pokazal, da je bila eksperimentalna napaka manjša kot pomankanje ujemanja (LOF) za linearno kalibracijsko premico. Natančnost standardnih vodnih raztopin in matričnih raztopin je bila boljša od 10 % (dovoljena vrednost).

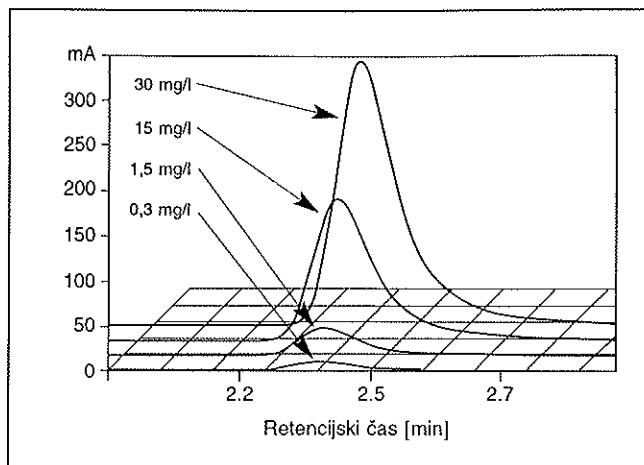
Meja detekcije (LOD) in meja kvantitativne določitve (LOQ) za standardno testno metodo je bila 0,3 mg/l in 0,6 mg/l, kar ustreza 30 mg/kg in 60 mg/kg tekstilnega materiala. Odvisnost absorbance od koncentracije formaldehida na različnih koncentracijskih nivojih za standardne raztopine je podana na sliki 3.



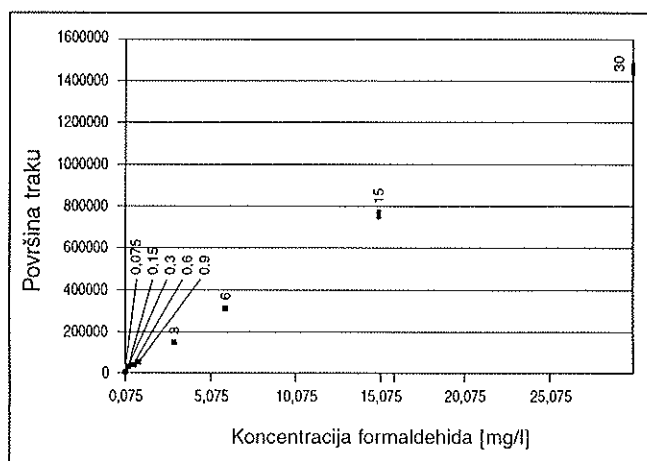
Slika 3: Odvisnost absorbance od koncentracije formaldehida na različnih koncentracijskih nivojih za standardne raztopine.

3.2 HPLC metoda

Izvedli smo validacijo HPLC analzne metode za določanje prostega formaldehida v celuloznih vlaknih. Formaldehid smo pretvorili v rumeno obarvano komponento, kot je opisano. Retencijski čas derivata formaldehida je bil 2,3 min (slika 4). Najprej smo optimirali metodo (primerna kolona, mobilna faza, temperatura kolone). Linearnost smo preverili s kalibracijsko krivuljo v vodi in matrični raztopini, ki smo ji dodali odgovarjajočo koncentracijo formaldehida. Merilno območje pokriva 9 koncentracijskih nivojev, za vsak nivo smo izvedli 6 ponovitev, ki smo jih validirali. Določili smo odsek in naklon regresijske premice. Izračunali smo koeficient kvalitete (QC) in določili odstopanje meritev, ki je pokazatelj ujemanja z modelom. Odstopajoče meritve (ubežnike) smo preverjali z Grubbs in Beckovim statističnim testom. Z F-testom smo ugotavljali heteroscedastičnost (varianca se s koncentracijo preiskovanca v vzorcu spreminja); nato smo preverili ujemanje z modelom z ANOVA testom. Odvisnost površine tra-



Slika 4: Kromatogrami derivata formaldehida



Slika 5: Odvisnost površine traku od koncentracije formaldehida na različnih koncentracijskih nivojih za standardne raztopine.

ku od koncentracije formaldehida na različnih koncentracijskih nivojih za standardne raztopine je podana na sliki 5.

Linearnost koncentracijskega območja od 0,075 do 30,0 mg/l smo potrdili s korelacijskim koeficientom, koeficientom kvalitete (QC) in z ANOVA testom.

Korelacijski koeficient za standardne vodne raztopine in matrične raztopine je bil večji od 0,99. QC je bil nižji od dovoljenih 5 %. ANOVA test je pokazal, da je bila eksperimentalna napaka manjša kot LOF za obe linearni krivulji. Natančnost obeh raztopin je bila boljša od 10 %.

Meja detekcije LOD (to je najnižja koncentracija obarvanega derivata formaldehida v raztopini, ki jo aparat zazna, oziroma lahko rečemo, da je prisotna v preiskovanem vzorcu) in meja kvantitativne določitve LOQ (to je najnižja koncentracija snovi v vzorcu, ki jo lahko kvantitativno ovrednotimo) je bila za HPLC metodo 0,002 mg/l in 0,003 mg/l, kar ustreza 0,2 mg/kg in 0,3 mg/kg tekstilnega materiala.

4.0 ZAKLJUČEK

Rezultate, dobljene s standardno testno metodo, Japan Law 112, kjer smo uporabili UV/VIS spektrometer, smo primerjali z rezultati, dobljenimi s HPLC metodo, kjer smo separacijo izvršili na RP C 18 koloni z mobilno fazo voda – MeOH. Dokazali smo, da se meja detekcije in meja kvantitativne določitve vsebnosti formaldehida izboljša z uporabo HPLC metode. Merilno območje HPLC metode je od 0,003 do 30 mg/l oziroma od 0,3 do 3000 mg/kg.

Viri:

- [1] PETERSEN, H. in PETRI, N. Formaldehyde-general situation, test reactions, application in high-grade textile finishing; Part 1. *Melliand Textilberichte*, 1985, vol. 66, no. 3, p. 217–222.
- [2] DAY, MP in COLLIER, BJ. Prediction of formaldehyde release from durable press treated fabrics. *Textile Chemist and Colorist*, 1997, vol. 29, no. 1, p. 33–36.
- [3] PETERSEN, H. Identification of free formaldehyde in finishes and finishing liquors and on sensitized or finished fabrics. *Melliand Textilberichte*, 1985, vol. 66, no. 9, p. 674–687.
- [4] WELCH, CM. Formaldehyde-free durable-press finishers. *Rev. Prog. Coloration*, 1992, vol. 22, p. 32–40.
- [5] LEWIS, DM. in VONCINA, B. Durable press finishing of cotton with polycarboxylic acids : II Ester crosslinking of cotton with dithiosuccinic acid derivative of s-triazine. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, vol. 66, p. 171–177.
- [6] ROWLAND, SP. and GALLAGHER, DM. Ester cross links into cotton cellulose by rapid curing process. *Textile Research Journal*, 1967, vol. 37, p. 933–939.
- [7] VAIL, SL. in REINHARDT, M. What do formaldehyde test measure?. *Textile Chemist and Colorist*, 1981, vol. 13, no. 6, p. 13–17.
- [8] BILLE, HE. Formaldehyde in textile finishing – do we really need it?. V *SDC Meeting in Handford, Cheshire*, 8. 12. 1983.
- [9] PETERSEN, H. in PETRI, N. Formaldehyde-general situation, test reactions, application in high-grade textile finishing; (continued from no. 3, 1985). *Melliand Textilberichte*, 1985, vol. 66, no. 4, p. 285–295.
- [10] ROSSNER, E. *Textile finishes with low or zero formaldehyde content*. Ausburg : Chemische Fabrik Pferss GmbH, p. 3–13.
- [11] *Eurachem, The Fitness for Purpose of Analytical Methods : A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, Edition 1*, Middlesex, 1998.
- [12] *ISO 11095 : Linear calibration using reference materials*.
- [13] *ISO 5725 – 2: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results- Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*.
- [14] *ISO 8466-1 Water Quality – Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics Part 1 : Statistical evaluation of the linear calibration function*.

Prispelo/Received: 09–2002; sprejeto/accepted: 05–2003