



中华人民共和国国家标准

GB/T 38411—2019

皮革化学品 皮革加工助剂中游离 甲醛的测定

**Leather chemicals—Determination of the free formaldehyde in leather
process auxiliaries**

(ISO 27587:2009, Leather—Chemical tests—Determination of the free
formaldehyde in process auxiliaries, MOD)

2019-12-31 发布

2020-07-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

订单号: 0100201030070490 防伪编号: 2020-1030-0316-2860-5568 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 27587:2009《皮革 化学试验 加工助剂中游离甲醛的测定》。

本标准与 ISO 27587:2009 相比在结构上有较多调整,附录 A 给出了本标准与 ISO 27587:2009 的章条编号对照一览表。

本标准与 ISO 27587:2009 相比存在技术性差异,附录 B 给出了相应技术性差异及其原因一览表。

本标准做了下列编辑性修改:

——标准名称修改为“皮革化学品 皮革加工助剂中游离甲醛的测定”,更加符合我国的标准化体系;

——删除了资料性附录 A。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国皮革工业标准化技术委员会(SAC/TC 252)归口。

本标准起草单位:四川大学、四川亭江新材料股份有限公司、浙江盛汇化工有限公司、中国皮革制鞋研究院有限公司、晋江市安海源泰制革有限公司、东莞市惟思德科技发展有限公司。

本标准主要起草人:王亚楠、周建飞、邓勇、姜德云、任可帅、黄海生、章文福。

北京中培质联 专用

订单号: 0100201030070490 防伪编号: 2020-1030-0316-2860-5568 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

皮革化学品 皮革加工助剂中游离 甲醛的测定

1 范围

本标准规定了皮革加工助剂中游离甲醛的测定方法。

本标准适用于各种皮革加工助剂中游离甲醛的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

游离甲醛 free formaldehyde

当试样在干燥、惰性环境中被加热时,在动态条件下所释放出的甲醛。

4 原理

试样在惰性环境中加热特定的时间后,释放出的甲醛被收集并与 2,4-二硝基苯肼(DNPH)反应生成甲醛腙,通过反相高效液相色谱法在规定波长处定量测定。

5 试剂和材料

5.1 一般规定:除非另有说明,所用试剂均为分析纯,试验用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规定,所用溶液均为水溶液。

5.2 乙腈,HPLC 级。

5.3 水,符合 GB/T 6682 中一级水的规定,用于 HPLC 测试。

5.4 浓磷酸(85%)。

5.5 2,4-二硝基苯肼(DNPH)溶液,0.3 g DNPH 溶于 100 mL 浓磷酸(5.4)中。

5.6 吸收液,将 DNPH 溶液(5.5)、乙腈(5.2)和水(5.3)按照体积比 1 : 8 : 11 配制,现配现用。

6 仪器和设备

6.1 油浴锅,带搅拌装置,温度恒定在(90±3)℃,其深度应能保证 U 形管被浸泡在油中。

6.2 硅油,适用于油浴锅(6.1)。

- 6.3 氮气,纯度 $\geq 99.99\%$ 。
- 6.4 U形管,玻璃材质,呈U形,单边管长150 mm,两端带旋塞阀。
- 6.5 流量计。
- 6.6 硅胶管。
- 6.7 针头式过滤器,0.45 μm ,再生纤维素质。
- 6.8 海砂,经酸和焙烧纯化,优级纯(GR)。
- 6.9 聚四氟乙烯(PTFE)润滑脂,不含甲醛。
- 6.10 高效液相色谱仪(HPLC),配有紫外(UV)或二极管阵列(DAD)检测器。
- 6.11 液相色谱柱, C_{18} 。
- 6.12 吹风机。
- 6.13 喷泡管,棕色玻璃材质,规格25 mL,内置砂芯。
- 6.14 天平,精度为0.1 mg。

7 试验步骤

7.1 甲醛吸收装置示意图

甲醛吸收装置见图1。

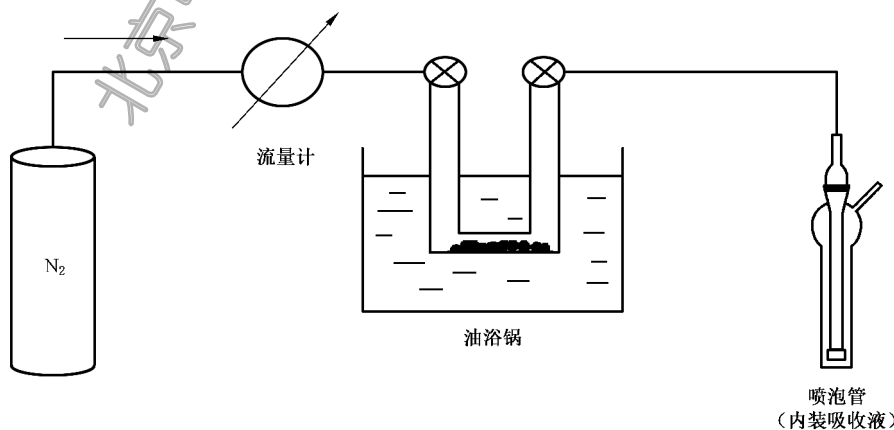


图1 甲醛吸收装置示意图

7.2 分析液的制备及测定

将如图1所示的甲醛吸收装置中的各部件进行预先干燥处理后连接起来,各连接处应带夹钳。用500 mL/min流量的氮气(6.3)吹扫整套装置15 min,以确保该分析在惰性气氛中进行。

注:如为连续测试,且与上一次分析之间没有间断,可省略吹扫步骤。

在U形管(6.4)中加入3 g~4 g的海砂(6.8),以确保氮气流稳定不被堵塞。如果堵塞,可使用较大直径的U形管。

准确称取0.5 g~2.0 g(精确到0.1 mg)试样放入U形管中。将U形管与装有25 mL吸收液(5.6)的喷泡管(6.13)连接,然后用300 mL/min流量的氮气(6.3)吹扫,并将U形管放入预先加热至90 °C的油浴锅(6.1)中。30 min后,取出U形管,用吹风机(6.12)吹干U形管连接喷泡管一端和旋塞阀处的冷凝物。

注1:U形管与喷泡管连接前在连接处涂上一层润滑脂(6.9)。

注2:为了减少冷凝水可能带来的试验误差,若为液态试样,准确称取0.1 g~0.2 g。

停止氮气吹扫,拆开整套装置。用 10 mL 吸收液(5.6)将连接 U 形管和喷泡管的硅胶管中的冷凝水冲洗至喷泡管(6.13)中,并将喷泡管中的溶液转移至 50 mL 容量瓶中,再用 10 mL 吸收液(5.6)润洗喷泡管并全部转移至容量瓶中,用吸收液(5.6)定容。置于暗处放置 30 min~150 min,经针头式过滤器(6.7)过滤后,用 HPLC(6.10)对滤液进行分析。

8 色谱(HPLC)条件(推荐)

分离柱:C₁₈色谱柱,带保护柱。
 流速:1.0 mL/min。
 流动相:水:乙腈,40%:60%(体积比)。
 柱温箱:30℃。
 UV 检测:(355±5)nm。
 进样量:20 μL。

9 标准工作曲线的绘制

按附录 C 配制甲醛标准储备液。移取 5 mL 甲醛标准储备液至装有 100 mL 蒸馏水的 500 mL 容量瓶中,振荡摇匀,用蒸馏水稀释至刻度(甲醛含量接近于 10 μg/mL),该溶液即为甲醛标准溶液。也可直接使用市售甲醛标准溶液。

注:目前市售甲醛标准样品有 GBW(E)081701 水中甲醛溶液标准物质,特性值为 100 溶液标准物,相对不确定度为 5%。

在 6 个 10 mL 容量瓶中,分别加入 4 mL 乙腈(5.2),然后分别加入 0.05 mL、0.25 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 的甲醛标准溶液,该系列标准工作溶液中的甲醛浓度范围为 0.05 μg/mL~5.0 μg/mL,立即加入 DNPH 溶液(5.5)0.5 mL,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,放置 60 min~180 min,经针头式过滤器(6.7)过滤后,进行色谱分析。

以峰面积为 Y 轴,以甲醛质量浓度(μg/mL)为 X 轴绘制甲醛标准工作曲线。

10 结果计算

按式(1)计算待测试样中的游离甲醛含量(w),以 mg/kg 计,精确至 0.1 mg/kg。

$$w = \frac{\rho \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- w ——待测试样中的游离甲醛含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- ρ ——从标准曲线中获得的甲醛质量浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V ——吸收液定容体积,单位为毫升(mL),标准规定条件下为 50 mL;
- m ——试样质量,单位为克(g)。

11 空白分析

应定期地,至少对于每批试剂、流动相、吸收液或该分析系统中任何其他改变,进行空白分析。空白溶液中的甲醛含量应低于标准曲线中最低浓度水平(0.05 μg/mL)的 75%。

12 回收率的测定

移取适量甲醛标准储备液(C.3.1),适当稀释后制备一定浓度的甲醛溶液,确保该溶液的甲醛含量在标准工作曲线内。移取 200 μL 甲醛溶液至 U 形管中的海砂上,按照 7.2 中规定的方法进行色谱分析,并按照第 10 章中的方法进行计算,回收率应大于或等于 90%。如果回收率低于该水平,则应在试样常规分析之前查找并消除可能的误差来源。

13 试验报告

试验报告应包含以下内容:

- a) 本标准编号;
- b) 样品名称、编号、类型、厂家(或商标);
- c) 应用的分析方法;
- d) 甲醛含量的测试结果;
- e) 与本标准规定的方法的任何偏离。

北京中培质联 专用

附 录 A
(资料性附录)

本标准与 ISO 27587:2009 相比的结构变化情况

本标准与 ISO 27587:2009 相比,在结构上有较多调整,具体章条编号对照情况见表 A.1。

表 A.1 本标准与 ISO 27587:2009 的章条编号对照情况

本标准章条编号	对应的 ISO 27587:2009 章条编号
1	第 1 章的部分内容
5.1	第 5 章的第一句和 5.11
5.2	5.13
5.3	5.14
5.4~5.6	—
6.13、6.14	—
9	5.6~5.7 和 9
12	5.10 和 12
13	14
附录 A	—
附录 B	—
C.1	5.1~5.5 和 5.8
C.2	—
C.3.1	5.9
C.3.2	13
—	附录 A

附录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 27587:2009 技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 27587:2009 的技术性差异及其原因。

表 B.1 本标准与 ISO 27587:2009 的技术性差异及其原因

本标准的章条编号	技术性差异	原因
1	删除了 ISO 27587:2009“1 范围”中对检测柱检测上限的规定	本标准修改了吸收装置,未使用到检测柱
2	关于规范性引用文件,本标准做了具有技术性差异的调整,调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中,具体调整如下: ——用修改采用国际标准的 GB/T 6682 代替了 ISO 3696	便于我国使用
4	修改了部分描述	对应吸收装置修改,符合我国标准编写习惯
5	删除了 ISO 27587:2009 中“5.6 甲醛脲溶液”,将“5.7 校准溶液”的内容调整至本标准“9 标准工作曲线的绘制”中,并进行了详细描述	符合我国标准编写习惯
	删除了 ISO 27587:2009 中“5.12 2,4-二硝基苯胂小柱(DNPH 小柱)”,增加了“5.4 浓磷酸”“5.5 2,4-二硝基苯胂(DNPH)溶液”和“5.6 吸收液”	本标准修改了吸收装置,因此删除了原吸收装置以及与其相关的试剂、材料,对应增加了修改后吸收装置试验时所需试剂
5.3	修改了 ISO 27587:2009 中 5.11 和 5.14 水的纯度要求	与其他同类标准保持一致
6.3	修改了氮气的纯度要求	根据我国实际情况修改
6.10	高效液相色谱仪中增加了 DAD 检测器的可选项	拓宽了仪器的可选范围,便于使用
6	增加了“6.13 喷泡管”和“6.14 天平”	与吸收装置的修改相对应,根据实际操作需要
7.1	修改了甲醛吸收装置和图 1	根据我国实际情况修改,更加便于操作,且具有良好的回收率
7.2	修改了吹扫速度、吹扫时间和取样量等相关参数	与修改后的吸收装置相对应,更加合理
8	修改了部分 HPLC 色谱条件(流速、波长等)	根据我国实际情况调整,与行业内其他同类标准保持一致
9	修改并细化了甲醛标准工作曲线的绘制	更加明确,便于操作
10	修改了公式代码,明确了计算结果的精度要求	符合我国习惯,便于不同实验室之间测试结果的统一

附录 C

(规范性附录)

标准储备液甲醛含量的测定

C.1 试剂和材料

- C.1.1 甲醛溶液,质量分数约 37%。
 C.1.2 碘溶液,0.05 mol/L,即 12.68 g/L。
 C.1.3 氢氧化钠溶液,2.0 mol/L。
 C.1.4 硫酸溶液,3.0 mol/L。
 C.1.5 硫代硫酸钠溶液,0.1 mol/L。
 C.1.6 淀粉溶液,1%,即 1 g 淀粉溶解于 100 mL 蒸馏水中。

C.2 仪器和设备

- C.2.1 容量瓶,1 000 mL。
 C.2.2 锥形瓶,250 mL。
 C.2.3 移液管,5 mL、10 mL。

C.3 标准储备液甲醛含量的测定

C.3.1 甲醛标准储备液的制备

将 5.0 mL 甲醛溶液(C.1.1)移入装有约 100 mL 蒸馏水的 1 000 mL 容量瓶(C.2.1)中,用蒸馏水稀释至刻度,该溶液为甲醛标准储备液。

C.3.2 测定

移取 10 mL 甲醛标准储备液到 250 mL 锥形瓶中(C.2.2),加入 50 mL 碘溶液(C.1.2),混合均匀后加入氢氧化钠溶液(C.1.3),直到变成黄色为止。在 18 °C~26 °C 的环境中放置(15±1)min,然后加入 15 mL 硫酸溶液(C.1.4),振荡。随后加入 2 mL 淀粉溶液(C.1.6),过量的碘用硫代硫酸钠溶液(C.1.5)滴定到蓝色消失。平行测定三次。

用水代替甲醛标准储备液,按照上述程序最少滴定两次空白。

按式(C.1)计算甲醛标准储备液质量浓度。

$$\rho_{\text{FA}} = \frac{(V_0 - V_1) \times c_1 \times M_{\text{FA}}}{2} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

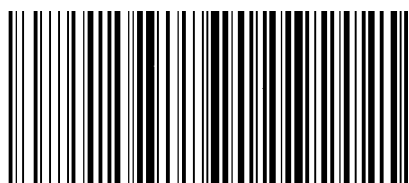
- ρ_{FA} —— 甲醛标准储备液质量浓度,单位为毫克每 10 毫升(mg/10 mL);
 V_0 —— 用于滴定空白溶液的硫代硫酸钠的体积,单位为毫升(mL);
 V_1 —— 用于滴定样品溶液的硫代硫酸钠的体积,单位为毫升(mL);
 c_1 —— 硫代硫酸钠溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
 M_{FA} —— 甲醛分子摩尔质量,30.02 g/mol。

 **版权声明**

中国标准在线服务网(www.spc.org.cn)是中国标准出版社委托北京标科网络技术有限公司负责运营销售正版标准资源的网络服务平台,本网站所有标准资源均已获得国内外相关版权方的合法授权。未经授权,严禁任何单位、组织及个人对标准文本进行复制、发行、销售、传播和翻译出版等违法行为。版权所有,违者必究!

中国标准在线服务网
<http://www.spc.org.cn>

标准号: GB/T 38411-2019
购买者: 北京中培质联
订单号: 0100201030070490
防伪号: 2020-1030-0316-2860-5568
时 间: 2020-10-30
定 价: 21元



GB/T 38411-2019

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
皮革化学品 皮革加工助剂中游离
甲醛的测定

GB/T 38411—2019

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2019年12月第一版

*

书号: 155066·1-64043

版权专有 侵权必究