



中华人民共和国国家标准

GB/T 19941.3—2019

皮革和毛皮 甲醛含量的测定 第3部分：甲醛释放量

Leather and fur—Determination of formaldehyde content—
Part 3: Formaldehyde emissions

(ISO 17226-3: 2011, Leather—Chemical determination of formaldehyde content—
Part 3: Determination of formaldehyde emissions from leather, MOD)

2019-12-31 发布

2020-07-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

订单号: 0100201030070484 防伪编号: 2020-1030-0309-1084-5542 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

前 言

GB/T 19941《皮革和毛皮 甲醛含量的测定》分为以下 3 个部分：

- 第 1 部分：高效液相色谱法；
- 第 2 部分：分光光度法；
- 第 3 部分：甲醛释放量。

本部分为 GB/T 19941 的第 3 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用重新起草法修改采用 ISO 17226-3:2011《皮革 甲醛含量的化学测定 第 3 部分：皮革中甲醛释放量的测定》。

本部分与 ISO 17226-3:2011 相比在结构上有较多调整，附录 A 给出了本部分与 ISO 17226-3:2011 的章条编号对照一览表。

本部分与 ISO 17226-3:2011 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。

本部分还进行了以下编辑性修改：

- 标准名称修改为《皮革和毛皮 甲醛含量的测定 第 3 部分：甲醛释放量》。
- 6.3 中增加了对甲醛含量过高时操作的注；
- 修改了公式符号。

本部分由中国轻工业联合会提出。

本部分由全国皮革工业标准化技术委员会(SAC/TC 252)归口。

本部分起草单位：重庆检测认证(集团)有限公司、国家皮革质量监督检验中心(浙江)、佛山市南海区锦达鞋业有限公司、泰仕特仪器(福建)有限公司、中国皮革制鞋研究院有限公司、东莞市汇科达鞋业有限公司。

本部分主要起草人：王豪、孙霞、胡锦涛、李晓龙、凌生苗、步巧巧、李国姿。

订单号: 0100201030070484 防伪编号: 2020-1030-0309-1084-5542 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

皮革和毛皮 甲醛含量的测定

第 3 部分：甲醛释放量

1 范围

GB/T 19941 的本部分规定了高效液相色谱(HPLC)法测定皮革、毛皮中甲醛释放量的方法。本部分适用于各种皮革、毛皮及其制品中甲醛释放量的测定。

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)

QB/T 1266 毛皮 物理和机械试验 试样的准备和调节(QB/T 1266—2012,ISO 2419:2006,MOD)

QB/T 1267 毛皮 化学、物理和机械、色牢度试验 取样部位(QB/T 1267—2012,ISO 2418:2002,MOD)

QB/T 1273 毛皮 化学试验 挥发物的测定(QB/T 1273—2012,ISO 4684:2005,MOD)

QB/T 2706 皮革 化学、物理、机械和色牢度试验 取样部位(QB/T 2706—2005,ISO 2418:2002,MOD)

QB/T 2707 皮革 物理和机械试验 试样的准备和调节(QB/T 2707—2018,ISO 2419:2012,MOD)

QB/T 2717 皮革 化学试验 挥发物的测定(QB/T 2717—2018,ISO 4684:2005,MOD)

3 原理

将皮革或毛皮试样悬挂在装有去离子水的密封瓶内,恒温加热处理一段时间后冷却至室温,然后将瓶内的甲醛水溶液与 2,4-二硝基苯肼混合,醛与其反应生成腙,通过反相高效液相色谱法分离,在规定波长处定量测定。

4 试剂和材料

除非另有规定,所用试剂均为分析纯,所有的溶液均为水溶液。

4.1 水,试验用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规定。

4.2 2,4-二硝基苯肼溶液,0.3 g 2,4-二硝基苯肼(DNPH)溶于 100 mL 浓磷酸(85%)中。

4.3 乙腈,色谱纯。

5 仪器和设备

5.1 试样瓶,1 L,密封盖上带有不锈钢金属挂钩(如图 1 所示),挂钩放置于密封盖正中间,不与甲醛产

生反应。

5.2 容量瓶, 10 mL, 500 mL。

5.3 锥形瓶, 100 mL。

5.4 移液管, 1 mL, 5 mL, 50 mL。

5.5 烘箱, 可控制至 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

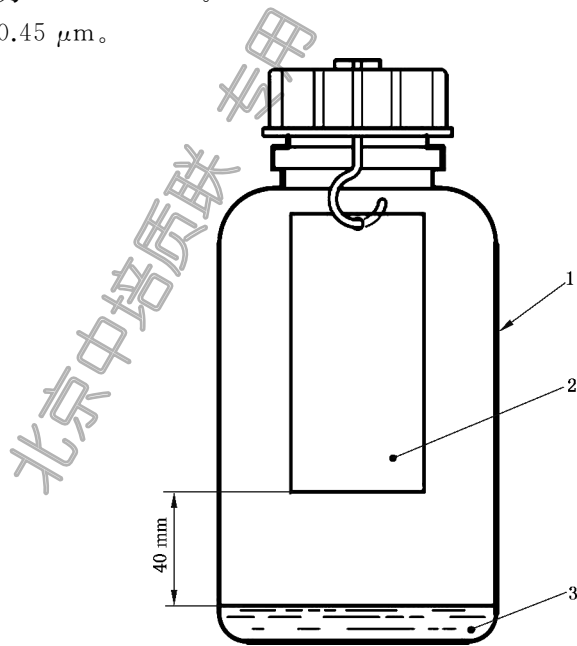
5.6 分析天平, 精度 1 mg。

5.7 高效液相色谱系统(HPLC), 配有紫外检测器(UV)。

5.8 模刀, 符合 QB/T 1266 或 QB/T 2707 的规定, 能裁取尺寸为 100 mm × 40 mm 的样品。

5.9 打孔机, 孔直径为 3 mm ~ 4 mm。

5.10 滤膜, 聚酰胺, 0.45 μm 。



说明:

1——试样瓶;

2——试样;

3——去离子水。

图 1 装有试样和水的试样瓶

6 试验步骤

6.1 取样、试样的制备及储存

6.1.1 取样

皮革按照 QB/T 2706 的规定进行。

毛皮按照 QB/T 1267 的规定进行。

若试样无法按照 QB/T 2706 或 QB/T 1267 的要求取样(如鞋面、皮革服装上的皮革), 应在报告中注明取样过程。

6.1.2 试样的制备

用模刀(5.8)裁取 5 份尺寸为 100 mm × 40 mm 的试样, 为了固定试样, 在每个试样距离边缘

10 mm处打一个直径为 3 mm~4 mm 的孔。

6.1.3 试样的储存

为避免运输和储存过程中的交叉污染以及甲醛的损失,皮革和毛皮试样应放置在惰性塑料密封袋中运输。

注:建议使用具有金属内膜的多层聚乙烯塑料袋。

6.2 释放甲醛的吸收

对 5 份试样进行称重,精确至 0.01 g,分别放置于 5 个装有 50 mL 水的试样瓶(5.1)中的挂钩上,密封。另取一个仅装有 50 mL 水的密封试样瓶作为空白。各试样瓶密封后立即放入温度为 $(60\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 烘箱内,静置 $(180\pm 15)\text{min}$ 。将试样瓶在室温下冷却 1 h,取出试样,含有甲醛的水溶液立即按照 6.3 的规定进行测定。

6.3 与二硝基苯肼反应显色

将 4.0 mL 乙腈(4.3),5.0 mL 甲醛水溶液(6.2)和 0.5 mL 2,4-二硝基苯肼溶液(4.2)移入 10 mL 的容量瓶中,用蒸馏水稀释到刻度,充分摇匀后放置 60 min~180 min,经滤膜(5.10)过滤后,进行色谱测定。

注:当甲醛含量较高时($>100\text{ mg/kg}$),可减少滤液的移取量。当移取的滤液不足 5 mL 时,用蒸馏水补足至 5 mL (进行稀释)。

6.4 色谱(HPLC)条件(推荐)

应每天对 HPLC 测试系统的可靠性进行确认,可按照标准曲线规定的步骤(6.5),对一个甲醛质量浓度为 2 mg/L 的标准溶液进行测定,通过回收率验证方法的可靠性。

下列色谱条件为推荐色谱条件:

流速	1.0 mL/min
流动相	乙腈:水=60:40
分离柱	C_{18} 反相柱+预处理柱(1 cm PR18)
紫外(UV)检测波长	$(355\pm 5)\text{nm}$
进样体积	20 μL

6.5 甲醛标准工作曲线的绘制

按附录 C 配制甲醛标准储备液。将 0.5 mL 已知质量浓度的甲醛标准储备液移入装有 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(质量浓度接近 2 $\mu\text{g/mL}$),该溶液即是甲醛标准溶液。也可直接使用市售甲醛标准溶液或 2,4-二硝基苯肼-甲醛衍生物标准溶液。

注:目前市售甲醛标准样品有“水中甲醛溶液标准物质”。

在 6 个 10 mL 容量瓶中,分别加入 4.0 mL 乙腈(4.3),然后分别加入 0.25 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、5.0 mL 的甲醛标准溶液,立即加入 0.5 mL 2,4-二硝基苯肼溶液(4.2),振荡摇匀,用蒸馏水稀释至刻度,放置 60 min~180 min,经滤膜(5.10)过滤后,进行色谱测定。

以峰面积为 Y 轴,以甲醛质量浓度($\mu\text{g}/10\text{ mL}$)为 X 轴绘制标准工作曲线。

7 结果计算与表示

试样中的甲醛释放量按照式(1)进行计算:

$$\omega_{FA} = \frac{(A_s - A_0) \times 10}{m \times b} \times D \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

ω_{FA} —— 甲醛释放量,单位为毫克每千克(mg/kg)(精确至 0.1 mg/kg);

A_s —— 液相色谱测得的试样的峰面积;

A_0 —— 液相色谱测得的空白试样的峰面积;

b —— 标准工作曲线的斜率;

D —— 稀释因子,标准规定条件下为 1,只有当试样中的甲醛含量超出标准工作曲线检测范围时需要稀释;

m —— 试样的质量,单位为克(g)。

本方法的检出限为 5.0 mg/kg。

如果测试结果以绝干状态为基准,则测试结果应乘以换算系数 $100/(100-w)$, w 为挥发物的含量(%),根据 QB/T 1273 或 QB/T 2717 测得。

计算结果取 5 个测量值的平均值,当有测量值与平均值的偏差超过 20%时,应加倍取样进行复测,复测结果与第一次所得的有效测量值重新计算平均值。

8 试验报告

试验报告应包含以下内容:

- a) 本部分编号;
- b) 试样名称、编号、类型、厂家(或商标);
- c) 甲醛释放量的平均值,单位为毫克每千克(mg/kg);
- d) 测试取样的总数量;
- e) 与本部分规定的方法的任何偏离;
- f) 如果测试结果基于绝干状态,应在报告中注明。

北京中培质联

订购号: 0100201030070484 防伪编号: 2020-1030-0309-1084-5542 购买单位: 北京中培质联

附 录 A
(资料性附录)

本部分与 ISO 17226-3:2011 相比的结构变化情况

本部分与 ISO 17226-3:2011 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 本部分与 ISO 17226-3:2011 的章条编号对照情况

本部分章条编号	对应的 ISO 17226-3:2011 章条编号
1	第 1 章的第一段
4.1	第 4 章的第一段
4.2	4.2.1
4.3	4.2.2
6.1.1、6.1.2	6.2.2
6.1.3	6.2.1
6.2	6.2.4
6.3	6.2.5
6.4	6.2.6
6.5	6.2.7
7	6.2.3、6.2.8、7
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	4.1、6.1

附录 B
(资料性附录)

本部分与 ISO 17226-3:2011 的技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本部分与 ISO 17226-3:2011 的技术性差异及其原因。

表 B.1 本部分与 ISO 17226-3:2011 的技术性差异及其原因

本部分的章条编号	技术性差异	原因
1	增加了本部分的适用范围,增加了“毛皮”样品的检测,扩大了本部分的使用范围	符合 GB/T 1.1 的编写规定,以适应我国需要
2	关于规范性引用文件,本部分做了具有技术性差异的调整,调整的情况具体反映在第 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 3696:1987(见 4.1); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1266,代替了 ISO 2419(见 5.8); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1267,代替了 ISO 2418(见 6.1.1); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1273,代替了 ISO 4684(见第 7 章); ——用修改采用国际标准的 QB/T 2706,代替了 ISO 2418(见 6.1.1); ——用修改采用国际标准的 QB/T 2707,代替了 ISO 2419(见 5.8); ——用修改采用国际标准的 QB/T 2717,代替了 ISO 4684(见第 7 章)	将 ISO 17226-3:2011 中引用的 ISO 标准改为我国的标准,便于我国使用
3	删除了原理中涉及的具体试验条件	符合我国标准的编写规定,便于理解使用
4.2	删除了对 2,4-二硝基苯肼重结晶的要求	2,4-二硝基苯肼是过量的,无需重结晶后使用
4.3	增加了对“乙腈”的纯度要求	规范试剂要求,使测试结果更准确
5.1	将聚氯乙烯瓶修改为试样瓶,增加了对试样瓶的要求	符合我国实际,便于操作
5.2	删除了容量瓶的 1 000 mL 规格	根据实际情况修改
5.3	删除了锥形瓶的 250 mL 规格	根据实际情况修改
5.4	增加了移液管的 1 mL 规格	根据实际需要修改
6.1	增加了对毛皮样品的处置方式,取样数量由 6 块调整至 5 块	增加对“毛皮”产品的应用,符合我国实际情况

表 B.1 (续)

本部分的章条编号	技术性差异	原因
6.4	修改了 ISO 17226-3:2011 中“6.2.6 色谱条件”中的检测波长,与 GB/T 19941.1 中保持一致	根据我国仪器型号、参数及验证结果修改,符合我国实际
6.5	增加了使用市售标准溶液绘制标准工作曲线的规定	符合我国实际,便于操作和使用
7	增加了方法的检出限	符合我国标准的编写习惯,便于操作和使用
8	删除了 ISO 17226-3:2011 中“8 试验报告”中对人员、日期、取样数量的要求	符合我国实际,便于操作

北京中培质联

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,2.0 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,50 mL。

C.3 测定方法

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(C.2.2)中,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)滴定到颜色发生变化(蓝色消失)。平行测定三次。

用水代替甲醛标准储备液,按照上述步骤最少滴定两次空白。

C.3.3 结果计算

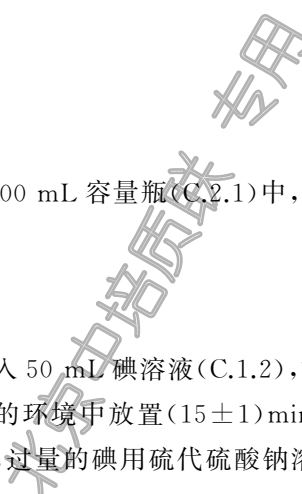
按式(C.1)计算甲醛标准储备液中甲醛的质量浓度:

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

式中:

ρ_{FA} ——甲醛标准储备液中甲醛的质量浓度,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 ——用于滴定储备液的硫代硫酸钠的体积,单位为毫升(mL);
- M_{FA} ——甲醛的摩尔质量,30.02 g/mol;
- c_1 ——硫代硫酸钠溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。
-

北京中培质联 专用

订单号: 0100201030070484 防伪编号: 2020-1030-0309-1084-5542 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

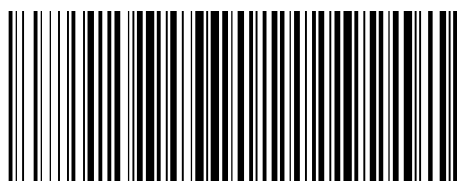
北京中培质联 专用

 **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 19941.3-2019
购买者: 北京中培质联
订单号: 0100201030070484
防伪号: 2020-1030-0309-1084-5542
时 间: 2020-10-30
定 价: 24元



GB/T 19941.3-2019

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
皮 革 和 毛 皮 甲 醛 含 量 的 测 定
第 3 部 分 : 甲 醛 释 放 量

GB/T 19941.3—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

2020年1月第一版

*

书号: 155066·1-64071

版权专有 侵权必究