



中华人民共和国国家标准

GB/T 19941.1—2019
部分代替 GB/T 19941—2005

皮革和毛皮 甲醛含量的测定 第 1 部分：高效液相色谱法

Leather and fur—Determination of formaldehyde content—
Part 1: High performance liquid chromatography method

(ISO 17226-1:2018, Leather—Chemical determination of formaldehyde content—
Part 1: Method using high performance liquid chromatography, 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: 0100201030070482 防伪编号: 2020-1030-0307-5297-8263 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 1 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 19941—2005《皮革和毛皮 化学试验 甲醛含量的测定》中的高效液相色谱法。

本部分与 GB/T 19941—2005 相比，主要技术变化如下：

- 增加了对 QB/T 1273、QB/T 2717、GB/T 19941.2 的引用，删除了对 QB/T 1266 和 QB/T 2707 的引用(见第 2 章,2005 年版的第 2 章)；
- 修改了“原理”(见第 3 章,2005 年版的 4.1)；
- 增加了“十二烷基硫酸钠”为萃取溶液(见 4.2)；
- 删除了对 2,4-二硝基苯肼重结晶的要求(见 2005 年版的 4.2.2)；
- 增加了对乙腈的纯度要求(见 4.4)；
- 增加了容量瓶和锥形瓶(见 5.1、5.2)；
- 将水浴锅改为恒温水浴振荡器，删除了温度要求，增加了频率要求(见 5.4,2005 年版的 4.3.2)；
- 修改了温度计的范围(见 5.5,2005 年版的 4.3.3)；
- 修改了紫外检测器的波长(见 5.6,2005 年版的 4.1)；
- 删除了试样的制备中称重前空气调节要求(见 2005 年版的 4.4.2.3)；
- 修改了称样量的精确度以及萃取时水浴温度的偏差(见 6.2,2005 年版的 4.4.3)；
- 修改了标准曲线的绘制，增加了市售标准物质直接配制甲醛标准溶液的规定(见 6.5.1,2005 年版的 4.4.6)；
- 增加了用 2,4-二硝基苯肼-甲醛衍生物绘制标准工作曲线的内容(见 6.5.2)；
- 修改了样品中甲醛含量的计算公式(见 6.6,2005 年版的 4.4.7)；
- 增加了以绝干状态计算测试结果的相关规定、方法的检出限、争议处理方法(见第 7 章)；
- 删除了“8 试验报告”中对“试验样品的说明和包装方法”“应用的分析方法”“试验人员、日期”的要求(见 2005 年版的第 7 章)；
- 将甲醛储备液的配制、甲醛质量浓度测定以及相关试剂、仪器调整至附录 C，增加了甲醛储备液中空白溶液的滴定次数，修改了甲醛的摩尔质量为 30.02 g/mol(见附录 C,2005 年版的第 3 章)。

本部分使用重新起草法修改采用 ISO 17226-1:2018《皮革 甲醛含量的化学测定 第 1 部分：高效液相色谱法》。

本部分与 ISO 17226-1:2018 相比在结构上有较多调整，附录 A 给出了本部分与 ISO 17226-1:2018 的章条编号对照一览表。

本部分与 ISO 17226-1:2018 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：

GB/T 19941.1—2019

- 标准名称修改为《皮革和毛皮 甲醛含量的测定 第1部分：高效液相色谱法》；
- “3 原理”中增加了对所测甲醛的注；
- 删除了 ISO 17226-1:2018“8.2.3 与2,4-二硝基苯肼反应”中关于稀释滤液的示例；
- 删除了 ISO 17226-1:2018 的资料性附录 A。

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：四川大学、中国纺织工业联合会检测中心、广州质量监督检测研究院、浙江通天星集团股份有限公司、中国皮革制鞋研究院有限公司、盛国(东莞)新材料科技有限公司、星期六股份有限公司。

本部分主要起草人：周建飞、任志博、钟锡豪、曾运航、洪文卿、桑军、张焕、曾皓、李礼。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 19941—2005。

皮革和毛皮 甲醛含量的测定

第 1 部分: 高效液相色谱法

1 范围

GB/T 19941 的本部分规定了高效液相色谱法(HPLC)测定皮革、毛皮中游离和水解的甲醛含量的方法。

本部分适用于各种皮革、毛皮及其制品中甲醛含量的测定。

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)

GB/T 19941.2 皮革和毛皮 甲醛含量的测定 第 2 部分:分光光度法(GB/T 19941.2—2019,ISO 17226-2:2018,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 1272 毛皮 化学试验样品的准备(QB/T 1272—2012,ISO 4044:2008,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 2716 皮革 化学试验样品的准备(QB/T 2716—2018,ISO 4044:2008,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

在规定条件下用萃取溶液萃取试样,萃取液同 2,4-二硝基苯肼混合,甲醛与其反应生成甲醛腙,通过反相高效液相色谱法在规定波长处定量测定。

注 1: 本方法测定的是在标准规定条件下从皮革、毛皮中萃取的游离和水解的甲醛总量。

注 2: 本方法具有选择性,可消除有色萃取液的干扰。

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 萃取溶液,0.1%十二烷基磺酸钠溶液或十二烷基硫酸钠溶液(萃取溶液),1 g 十二烷基磺酸钠或十二烷基硫酸钠溶于 1 000 mL 蒸馏水中。

4.3 2,4-二硝基苯肼(DNPH)溶液,2,4-二硝基苯肼 0.3 g 溶于 100 mL 浓磷酸(85%)中。

4.4 乙腈,色谱纯。

5 仪器和设备

- 5.1 容量瓶,10 mL、500 mL 和 1 000 mL。
- 5.2 锥形瓶,100 mL 和 250 mL。
- 5.3 玻璃纤维过滤器,GF8(或玻璃过滤器 G3,直径 70 mm~100 mm)。
- 5.4 恒温水浴振荡器,振荡频率为(50±10)次/min。
- 5.5 温度计,范围 0℃~100℃,分度值 0.1℃。
- 5.6 高效液相色谱系统(HPLC),配有紫外检测器(UV),波长(355±5)nm。
- 5.7 聚酰胺过滤膜,0.45 μm。
- 5.8 分析天平,精度为 0.1 mg。

6 试验步骤

6.1 取样及试样的制备

6.1.1 取样

皮革按照 QB/T 2706 规定取样。

毛皮按照 QB/T 1267 规定取样。

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

皮革试样的制备按照 QB/T 2716 规定进行。

毛皮试样的制备按照 QB/T 1272 规定进行,制样过程中应尽量保持毛被完好,避免损伤毛被。

6.2 萃取

称取试样(2.0±0.1)g,精确至 0.01 g,放入 100 mL 的锥形瓶中,加入 50 mL 已预热到 40℃的萃取溶液(4.2),盖紧塞子,在(40±1)℃的水浴中轻轻振荡(60±2)min。温热的萃取液立即通过玻璃纤维过滤器真空(真空度不低于 5 kPa)过滤至另一锥形瓶中,密闭后将锥形瓶中的滤液冷却至室温(18℃~26℃)。

注:试样/溶液比例不能改变,萃取和分析在当日完成。

6.3 与 2,4-二硝基苯肼反应

将 4.0 mL 乙腈(4.4)、5 mL 过滤后的萃取液(6.2)和 0.5 mL 2,4-二硝基苯肼(DNPH)溶液(4.3)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(5.7)过滤后,进行色谱测定。

注:当甲醛含量较高时(>100 mg/kg),可减少试样的称取量或减少滤液的移取量。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)

流速	1.0 mL/min
流动相	乙腈:水=60:40

分离柱	C ₁₈ 反相柱,带预柱(1 cm,RP18)
紫外(UV)检测波长	(355±5)nm
进样体积	20 μL

6.5 标准工作曲线的绘制

6.5.1 用甲醛储备液绘制

按附录 C 配制甲醛标准储备液。将 2 mL 甲醛标准储备液,移入装有 100 mL 蒸馏水的 500 mL 容量瓶中,振荡摇匀后用蒸馏水稀释至刻度(甲醛质量浓度接近 4 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或 2,4-二硝基苯肼-甲醛衍生物标准溶液配制甲醛标准溶液。

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 mL 乙腈(4.4),然后分别加入 0.25 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 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质量浓度范围为 0.1 μg/mL~2.0 μg/mL(在给出的条件下,相当于样品中甲醛含量范围 5 mg/kg~100 mg/kg),立即加入 0.5 mL 2,4-二硝基苯肼(DNPH)溶液(4.3),用蒸馏水稀释至刻度,摇匀后放置 60 min~180 min,经滤膜(5.7)过滤后,进行色谱分析。

以峰面积为 Y 轴,以甲醛质量浓度(μg/10 mL)为 X 轴绘制甲醛标准工作曲线。

6.5.2 用 2,4-二硝基苯肼-甲醛衍生物绘制

在 6 个 10 mL 的容量瓶中,分别加入 4 mL 乙腈(4.4),然后分别加入适量的 2,4-二硝基苯肼-甲醛衍生物,得到分别含有 1.0 μg、4.0 μg、8.0 μg、12.0 μg、16.0 μg 和 20.0 μg 甲醛的标准工作溶液,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,放置 60 min~180 min,经滤膜(5.7)过滤后,进行色谱分析。

以峰面积为 Y 轴,以甲醛质量浓度(μg/10 mL)为 X 轴绘制标准曲线。

6.6 皮革和毛皮样品中甲醛含量的计算

按式(1)计算样品中甲醛的含量:

$$w_F = \frac{m_s \times F}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

w_F ——样品中的甲醛含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m_s ——从标准曲线中查得的 10 mL 显色液(6.3)中的甲醛含量,单位为微克(μg);

F ——稀释倍数;

m ——试样质量,单位为克(g)。

6.7 回收率的测定

需要时,按如下步骤测试加标回收率。

将 2.5 mL 过滤后的萃取液(6.2)移入装有 4.0 mL 乙腈(4.4)的 10 mL 容量瓶中,然后向容量瓶中加入适量的甲醛标准溶液,使加入的甲醛标准溶液中的甲醛含量与样品中的甲醛含量几乎相等。按照 6.3 的规定进行色谱分析,添加了甲醛标准溶液的样液中的甲醛质量浓度记作 ρ_{s2} ,在测试报告中记录试验的结果。按式(2)计算回收率:

$$R_R = \frac{(\rho_{s2} - 0.5\rho_s) \times 100}{\rho_{FA1}} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

ρ_{s2} ——添加了甲醛标准溶液的样液中甲醛的质量浓度,单位为微克每 10 毫升(μg/10 mL);

ρ_s ——未添加甲醛标准溶液的样液中甲醛的质量浓度,单位为微克每 10 毫升($\mu\text{g}/10\text{ mL}$);

ρ_{FAI} ——添加的标准溶液中甲醛的质量浓度,单位为微克每 10 毫升($\mu\text{g}/10\text{ mL}$);

R_R ——回收率,%,精确至 0.1%。

7 结果表示

试样中游离甲醛含量以 mg/kg 表示,精确至 0.1 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。

本部分的检出限为 5.0 mg/kg 。

本方法的测定结果与 GB/T 19941.2 的测定结果应具有类似的趋势,但结果并不绝对相同,当发生争议时,以本方法的测试结果为准。

8 试验报告

试验报告应包含以下内容:

- a) 本部分编号;
- b) 样品名称、编号、类型、厂家(或商标);
- c) 甲醛含量的测试结果,单位为毫克每千克(mg/kg);
- d) 与本部分规定的方法的任何偏离;
- e) 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 专用

附 录 A
(资料性附录)

本部分与 ISO 17226-1:2018 相比的结构变化情况

本部分与 ISO 17226-1:2018 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 17226-1:2018 的章条编号对照情况

本部分章条编号	对应的 ISO 17226-1:2018 章条编号
1	第 1 章第一段的第一句
3	第 5 章、第 1 章中第一段的第二句和第三段
4	第 6 章第一段和 6.2
5	7
6	8.2 和附录 B
7	第 9 章和第 4 章的部分内容
8	10
—	附录 A
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	6.1 和 8.1

附 录 B
(资料性附录)

本部分与 ISO 17226-1:2018 的技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本部分与 ISO 17226-1:2018 的技术性差异及其原因。

表 B.1 本部分与 ISO 17226-1:2018 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: ——用修改采用国际文件的 GB/T 6682,代替了 ISO 3696(见 4.1); ——增加引用了 GB/T 19941.2(见第 7 章); ——用修改采用国际文件的 QB/T 1267,代替了 ISO 2418(见 6.1.1); ——用修改采用国际文件的 QB/T 1272,代替了 ISO 4044:2017(见 6.1.2); ——用修改采用国际文件的 QB/T 1273,代替了 ISO 4684(见第 7 章); ——用修改采用国际文件的 QB/T 2706,代替了 ISO 2418(见 6.1.1); ——用修改采用国际文件的 QB/T 2716,代替了 ISO 4044:2017(见 6.1.2); ——用修改采用国际文件的 QB/T 2717,代替了 ISO 4684(见第 7 章)	将 ISO 17226-1:2018 中引用的 ISO 标准改为我国的标准,便于我国使用;增加引用了 GB/T 19941.2,表明争议处理方法
—	删除了 ISO 17226-1:2018 中“3 术语和定义”的内容	无实际内容
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
4.3	删除了配制前对 2,4-二硝基苯肼在乙腈溶液中重结晶的要求	2,4-二硝基苯肼是过量的,无需重结晶后使用
5.4	将水浴锅修改为恒温水浴振荡器,删除了温度要求	根据我国实际情况修改
5.5	修改了温度计的量程范围	根据我国实际情况修改
6.1	将 ISO 17226-1:2018 中“8.2 取样及试样制备”细化分为“6.1.1 取样”和“6.1.2 试样的制备”,并增加了毛皮试样的制备要求	增加对“毛皮”产品的应用,与其他同类标准保持一致

表 B.1 (续)

本部分的章条编号	技术性差异	原因
6.5.1	增加了市售标准物质直接配制校准用标准溶液的规定	符合我国实际,便于操作和使用
6.6	修改了试样中甲醛含量的计算公式	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 17226-1:2018 “10 试验报告”中“c) 试验步骤”和“d) 试验日期”的要求	符合我国使用习惯,便于书写和记录

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。

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。平行测定三次。

用同样的方式最少滴定两次空白溶液。

C.3.3 结果计算

按式(C.1)计算甲醛标准储备液质量浓度:

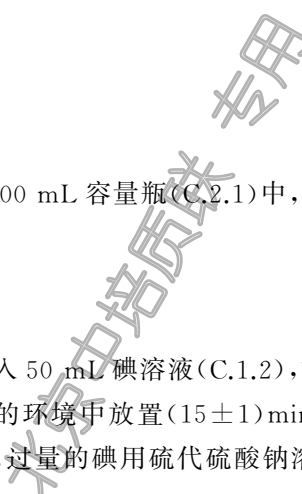
$$\rho_{FA} = \frac{(V_0 - V_1) \times c_1 \times M_{FA}}{2} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

ρ_{FA} —— 甲醛标准储备液的质量浓度,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);

购买单位: 北京中培质联 防伪编号: 2020-1030-0307-5297-8263 订单号: 0100201030070482



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);

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: 0100201030070482 防伪编号: 2020-1030-0307-5297-8263 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

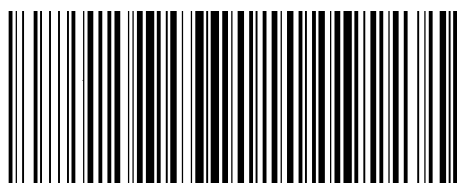
北京中培质联 专用

 **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 19941.1-2019
购买者: 北京中培质联
订单号: 0100201030070482
防伪号: 2020-1030-0307-5297-8263
时 间: 2020-10-30
定 价: 24元



GB/T 19941.1-2019

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
皮革和毛皮 甲醛含量的测定
第 1 部分: 高效液相色谱法

GB/T 19941.1—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 · 1-64077

版权专有 侵权必究