



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 19941.2—2019  
部分代替 GB/T 19941—2005

## 皮革和毛皮 甲醛含量的测定 第 2 部分：分光光度法

Leather and fur—Determination of formaldehyde content—  
Part 2: Colorimetric method

(ISO 17226-2:2018, Leather—Chemical determination of formaldehyde  
content—Part 2: Method using colorimetric analysis, 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

## 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 19941.2-2019  
购买者: 北京中培质联  
订单号: 0100201030070483  
防伪号: 2020-1030-0308-4170-6208  
时 间: 2020-10-30  
定 价: 21元

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
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

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: 155066·1-64072

版权专有 侵权必究

## 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 2 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》中的分光光度法。

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 19941.1 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“3 原理”(见第 3 章,2005 年版的 5.1)；
- 增加了“十二烷基硫酸钠”为萃取溶液(见 4.2)；
- 修改了纳氏试剂的有效期(见 4.3,2005 年版的 5.2.2)；
- 删除了试样的制备中称重前空气调节要求(见 2005 年版的 5.4.2.3)；
- 修改了仪器和设备中玻璃器皿的种类和规格(见第 5 章,2005 年版的 5.3)；
- 修改了“其他与乙酰丙酮显色的化合物的检验”中空白溶液组成,并增加了吸光度值高于 0.05 时的处理方法(见 6.5,2005 年版的 5.4.6)；
- 增加了市售标准物质直接配制甲醛标准溶液的规定(见 6.6)；
- 修改了甲醛含量的计算公式(见 6.7,2005 年版的 5.4.8)；
- 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、甲醛质量浓度的测定以及相关试剂、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 17226-2:2018《皮革 甲醛含量的化学测定 第 2 部分：分光光度法》。

本部分与 ISO 17226-2:2018 相比在结构上有较多调整,附录 A 给出了本部分与 ISO 17226-2:2018 的章条编号对照一览表。

本部分与 ISO 17226-2:2018 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：

- 标准名称改为《皮革和毛皮 甲醛含量的测定 第 2 部分：分光光度法》；
- “3 原理”中增加了对所测甲醛的注；
- 删除了 ISO 17226-2:2018 的“8.2.3 与二硝基苯肼反应”中关于稀释滤液的示例；
- 删除了 ISO 17226-2:2018 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。

GB/T 19941.2—2019

本部分起草单位：陕西科技大学、重庆检测认证(集团)有限公司、深圳市英柏检测技术有限公司、中国皮革制鞋研究院有限公司、际华三五—四制革制鞋有限公司、东莞市汇科达鞋业有限公司。

本部分主要起草人：马建中、李晓龙、陈跃刚、吕斌、李世奇、蔡白雪、步巧巧、李国姿、黄剑平。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 19941—2005。

订单号：0100201030070483 防伪编号：2020-1030-0308-4170-6208 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2部分：分光光度法

### 1 范围

GB/T 19941 的本部分规定了分光光度法测定皮革、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 19941.1 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,ISO 17226-1:2018,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,得到的萃取液同乙酰丙酮混合,通过反应产生黄色化合物(3,5-二乙酰基-1,4-二氢二甲基吡啶),规定波长处测定化合物的吸光度,计算出试样中的甲醛含量。

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:本方法对甲醛不具有绝对的选择性,如染料等其他化学物质可能会对结果产生干扰。

### 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%十二烷基磺酸钠或十二烷基硫酸钠溶液,1 g 十二烷基磺酸钠或十二烷基硫酸钠溶于1 000 mL 水中。

4.3 乙酰丙酮溶液(纳氏试剂),150 g 乙酸铵+3 mL 冰乙酸+2 mL 乙酰丙酮(CAS号:123-54-6)溶解于1 000 mL 水中,低温避光贮存至少12 h后使用。

注:纳氏试剂贮存开始12 h内溶液颜色会逐渐变深,0℃~4℃低温避光保存1周内有效。

4.4 乙酸铵溶液,150 g 乙酸铵+3 mL 冰乙酸溶解于 1 000 mL 水中。

4.5 双甲酮(5,5-二甲基-1,3 环己二酮,CAS 号: 126-81-8)溶液,5 g 双甲酮溶解于 1 000 mL 水中。现配现用。

注: 双甲酮不易溶于纯水中,这种情况下,可先用少量乙醇溶解,再用蒸馏水稀释至 1 000 mL。

## 5 仪器和设备

5.1 容量瓶,10 mL,50 mL,1 000 mL。

5.2 锥形瓶,25 mL,100 mL,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 10 °C~50 °C,精度 0.1 °C。

5.6 分析天平,精度为 0.1 mg。

5.7 分光光度计,波长 412 nm,配有合适的比色皿。推荐使用 20 mm 比色皿,也可使用 40 mm 或 50 mm 比色皿。

## 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。

#### 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

精确称取试样(2.0±0.1)g,精确至 0.01 g,放入 100 mL 的锥形瓶(5.2)中,加入 50 mL 已预热到 40 °C 的萃取溶液(4.2),盖紧塞子,在(40±1)°C 的恒温水浴振荡器(5.4)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(5.3)真空过滤(真空度不低于 5 kPa)至另一锥形瓶中,密闭后将锥形瓶中的滤液冷却至室温(18 °C~26 °C)。

注: 试样/溶液比例不能改变,萃取和分析在当日完成。

### 6.3 与乙酰丙酮反应显色

移取 5 mL 滤液(6.2)于 25 mL 锥形瓶(5.2)中,加入 5 mL 乙酰丙酮溶液(4.3),盖上塞子。在(40±1)°C 水浴中轻轻振荡(30±1)min,在避光条件下冷却 30 min 至室温(18 °C~26 °C),以 5 mL 萃取溶液(4.2)和 5 mL 乙酰丙酮溶液(4.3)的混合液作为空白,在 412 nm 处测定吸光度值,记作  $E_p$ 。应在显色反应结束 1 h 内测定吸光度值。

为了测定滤液(6.2)自身的吸光度,将 5 mL 滤液移入 25 mL 锥形瓶(5.2)中,加入 5 mL 乙酸铵溶液(4.4),然后按测定试样的方法进行测定其吸光度值,记作  $E_s$ 。

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(稀释)。

#### 6.4 乙酰丙酮中不存在甲醛的验证

为了验证乙酰丙酮溶液中不含甲醛，以 5 mL 萃取溶液(4.2)和 5 mL 水混合液为空白，在 412 nm 处测定 5 mL 萃取溶液(4.2)和 5 mL 乙酰丙酮溶液(4.3)混合液的吸光度，当 20 mm 比色皿测定的吸光度值 $\leq 0.025$ ，40 mm 比色皿测定的吸光度值 $\leq 0.050$  或 50 mm 比色皿测定的吸光度值 $\leq 0.063$  时，证明乙酰丙酮溶液中没有甲醛成分的存在。

#### 6.5 其他与乙酰丙酮显色的化合物的检验

在试管中加入 5 mL 滤液(6.2)和 1 mL 双甲酮溶液(4.5)，振荡混合后把试管放入(40 $\pm$ 1) $^{\circ}$ C 的水浴中(10 $\pm$ 1)min，加入 5 mL 乙酰丙酮溶液(4.3)，振荡混合后继续放在(40 $\pm$ 1) $^{\circ}$ C 的水浴中(30 $\pm$ 1)min，取出试管，冷却至室温，以 5 mL 乙酸铵溶液(4.4)替代乙酰丙酮，与 5 mL 滤液和 1 mL 双甲酮混合制备空白液，制备方法与前述溶液一致，分别在 412 nm 波长处测定吸光度，测定的吸光度值应低于 0.05(使用 20 mm 比色皿)。

当吸光度值高于 0.05 时，应按照 GB/T 19941.1 方法进行测试。如果无法按照 GB/T 19941.1 测试时，应在试验报告中注明，在分析过程中检测到的其他化合物可能引起甲醛的阳性反应。

#### 6.6 标准工作曲线的绘制

按附录 C 配制甲醛标准储备液。将 5 mL 甲醛标准储备液，移入装有 100 mL 蒸馏水的 1 000 mL 容量瓶中，振荡摇匀后用蒸馏水稀释至刻度。该溶液即是甲醛标准溶液(标准溶液中的甲醛质量浓度约 10  $\mu$ g/mL)。也可使用市售标准物质直接配制甲醛标准溶液。

注：目前市售标准样品有“水中甲醛溶液标准物质”。

分别吸取 1 mL、5 mL、10 mL、15 mL 和 20 mL 的甲醛标准溶液至 50 mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，该系列标准工作溶液中甲醛质量浓度范围为 0.2  $\mu$ g/mL $\sim$ 4.0  $\mu$ g/mL(在给出的条件下，相当于试样中甲醛含量范围 5 mg/kg $\sim$ 100 mg/kg。对于甲醛质量浓度较高的样品，应取较少的滤液进行测试)。

从上述 5 个溶液中，各吸取 5 mL，分别移入 25 mL 锥形瓶(5.2)中，加入 5 mL 乙酰丙酮溶液(4.3)，混合，并在(40 $\pm$ 1) $^{\circ}$ C 温度下恒温振荡(30 $\pm$ 1)min。在避光条件下冷却至室温，以 5 mL 乙酰丙酮溶液(4.3)和 5 mL 蒸馏水的混合液作为空白，用分光光度计在 412 nm 处测定吸光度值。在测量之前，用空白溶液(5 mL 乙酰丙酮溶液和 5 mL 蒸馏水)对分光光度计(5.7)调零，空白液与标准工作溶液应在同样条件下处理。

绘制质量浓度-吸光度标准曲线，X 轴为质量浓度( $\mu$ g/mL)，Y 轴为吸光度。

注：标准工作曲线绘制使用的是 20 mm 比色皿，也可使用 40 mm 或 50 mm 比色皿。

#### 6.7 样品中甲醛含量的计算

按式(1)计算样品中甲醛含量：

$$w_p = \frac{(E_p - E_e) \times V_0}{F \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

$w_p$  —— 样品中的甲醛含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

$E_p$  —— 滤液与乙酰丙酮反应后的吸光度；

$E_e$  —— 滤液自身的吸光度；

- $V_0$  —— 萃取液的体积,单位为毫升(mL)(标准条件下:50 mL);  
 $F$  —— 校准曲线斜率;  
 $m$  —— 样品质量,单位为克(g)。

## 6.8 加标回收率

需要时,按如下步骤测试加标回收率。

分别将 2.5 mL 滤液(6.2)移入两个 10 mL 容量瓶(5.1)中,其中一个容量瓶中加入适量的甲醛标准溶液(6.6),使加入的甲醛标准溶液的甲醛含量与样品中的甲醛含量几乎相等(见注 2),分别用蒸馏水稀释到刻度。

注 1: 如果样品中甲醛含量低于 20 mg/kg,移取 5 mL 滤液。

注 2: 如果样品中甲醛含量为 30 mg/kg,推荐使用 0.3 mL 甲醛标准溶液(6.6)。

将容量瓶中的溶液转移至 25 mL 锥形瓶(5.2)中,加入 5 mL 乙酰丙酮试剂(4.3),混合,并在  $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$  温度下振荡  $(30 \pm 1)\text{min}$ ,避光条件下冷却至室温。以 5 mL 萃取溶液(4.2)和 5 mL 乙酸铵溶液(4.4)的混合液作为空白,在 412 nm 处测定吸光度值,添加了甲醛标准溶液的样液的吸光度值记作  $E_A$ ,未添加甲醛标准溶液的样液的吸光度值记作  $E_p$ 。

按照式(2)计算回收率:

$$R_R = \frac{(E_A - E_p) \times 100}{E_{zu}} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- $E_A$  —— 添加了甲醛标准溶液的样液的吸光度;  
 $E_p$  —— 未添加甲醛标准溶液的样液的吸光度;  
 $E_{zu}$  —— 添加的甲醛标准溶液的吸光度值(从标准曲线上得到);  
 $R_R$  —— 回收率,%,精确至 0.1%。

如果回收率不在 80%~120%之间,应重新分析测试。

## 7 结果表示

样品中游离甲醛含量以 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 20 mg/kg。

本部分的测定结果与 GB/T 19941.1 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 GB/T 19941.1 的测试结果为准。

## 8 试验报告

试验报告应包含以下内容:

- 本部分编号;
- 样品名称、编号、类型、厂家(或商标);
- 甲醛含量的测试结果,单位为毫克每千克(mg/kg);
- 与本部分规定的方法的任何偏离;
- 如果测试结果基于绝干状态,应在报告中注明。



附 录 A  
(资料性附录)

本部分与 ISO 17226-2:2018 相比的结构变化情况

本部分与 ISO 17226-2:2018 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 17226-2:2018 的章条编号对照情况

| 本部分章条编号 | 对应的 ISO 17226-2:2018 章条编号 |
|---------|---------------------------|
| 1       | 第 1 章第一段的第一句              |
| 3       | 第 5 章和第 1 章中的第二、三段        |
| 4       | 第 6 章第一段和 6.2             |
| 5       | 7                         |
| 6       | 8.2                       |
| 7       | 第 9 章,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 17226-2:2018 的技术性差异及其原因**

表 B.1 给出了本部分与 ISO 17226-2:2018 的技术性差异及其原因。

**表 B.1 本部分与 ISO 17226-2:2018 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:<br>——用修改采用国际标准的 GB/T 6682,代替了 ISO 3696(见 4.1);<br>——用修改采用国际标准的 GB/T 19941.1,代替了 ISO 17226-1(见 6.5、第 7 章);<br>——用修改采用国际标准的 QB/T 1267,代替了 ISO 2418(见 6.1.1);<br>——用修改采用国际标准的 QB/T 1272,代替了 ISO 4044:2017(见 6.1.2);<br>——用修改采用国际标准的 QB/T 1273,代替了 ISO 4684(见第 7 章);<br>——用修改采用国际标准的 QB/T 2706,代替了 ISO 2418(见 6.1.1);<br>——用修改采用国际标准的 QB/T 2716,代替了 ISO 4044:2017(见 6.1.2);<br>——用修改采用国际标准的 QB/T 2717,代替了 ISO 4684(见第 7 章) | 将 ISO 17226-2:2018 中引用的 ISO 标准改为我国的标准,便于我国使用 |
| —        | 删除了 ISO 17226-2:2018 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      | 根据实际试验情况,增加了纳氏试剂应“低温避光贮存至少 12 h 后使用”,并以注说明了原因。   | 使测试结果更加准确                                    |
| 6.1      | 增加了毛皮试样的制备要求   | 增加对“毛皮”产品的应用                                 |
| 6.6      | 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                               |
| 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 17226-2:2018“10 试验报告”中“c) 试验步骤”和“f) 试验日期”的要求   | 符合我国使用习惯,便于书写和记录                             |

## 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 的温度下放置反应(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。

同样的方式最少滴定两次空白。

## 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:

$\rho_{\text{FA}}$  —— 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)。

---

