

ICS 59.140.10

分类号: Y45

备案号: 32268-2011



中华人民共和国轻工行业标准

QB/T 4201—2011

皮革化学品 树脂中甲醛含量的测定

Leather chemical—Determination of formaldehyde in resins

2011-06-15 发布

2011-10-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

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：国家皮革质量监督检验中心（浙江）、海宁市和平化工有限公司、浙江盛汇化工有限公司。

本标准主要起草人：马贺伟、李雄伟、范朝云、姜德云。

皮革化学品 树脂中甲醛含量的测定

1 范围

本标准规定了制革用树脂材料中甲醛含量的测定方法。

本标准适用于皮革工业中的树脂材料。

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实验方法（GB/T 6682—2008，ISO 3696:1987，MOD）

GB/T 19941 皮革和毛皮 化学试验 甲醛含量的测定（GB/T 19941—2005，ISO/TS 17226:2003，MOD）

QB/T 2412—1998 皮革用化学品技术通则

3 原理

溶液中的游离甲醛在加热、通入氮气条件下，以气态的形式随氮气逸出，该气体进入二硝基苯肼（DNPH）溶液后，甲醛被吸收并衍生化，然后利用液相色谱进行测定。

4 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯试剂；分析用水符合GB/T 6682中三级水的规定。

4.1 甲醛原液，20mg/mL，按 GB/T 19941 的规定进行配制和标定。

4.2 磷酸，85%。

4.3 二硝基苯肼（DNPH）溶液，0.3%，由 0.3g 的 DNPH 溶于 50mL 磷酸（4.2）中配制（DNPH 从 25%的乙腈水溶液中重结晶）。

4.4 乙腈，色谱纯。

4.5 吸收液，由 DNPH 溶液（4.3）、乙腈（4.4）和蒸馏水按照体积比 1:8:11 配制，即配即用。

4.6 氮气，纯度 >99.9%。

5 仪器和设备

5.1 甲醛提取装置，包括提取瓶、冷凝管、吸收瓶、导管、气体流量计，见图 A.1。

5.2 液相色谱系统（HPLC），具有紫外检测器（UV）。

5.3 聚酰胺过滤膜，0.45μm。

5.4 分析天平，精度为 0.1mg。

5.5 水浴锅，能控制温度（90±2）℃。

6 程序

取样和测试通则应符合GB/T 2412—1998中第3、4章的规定。

6.1 快速称取 0.2g (精确至 0.1mg) 树脂样品于 50mL 小烧杯中, 用 30mL 蒸馏水溶解 (分散) 后, 转移到 100mL 容量瓶中, 用 30mL 蒸馏水分两次洗涤烧杯, 洗涤液全部转入到容量瓶中, 振荡摇匀定容。

注: 粉状树脂吸水性强, 宜快速称量。

6.2 移取 50mL 样品溶液于提取瓶中。

6.3 移取 20mL 吸收液 (4.5) 于吸收瓶中。

6.4 按照图 A.1 连接好装置, 依次打开冷凝水和氮气, 然后将提取瓶移入 90℃ 水浴中进行提取, 控制氮气流速 300mL/min; 总提取时间 30min。

6.5 提取结束后, 先取下吸收瓶, 然后取下提取瓶; 依次关闭氮气、冷凝水和加热电源。

6.6 吸收瓶中样品放置 60min~120min 后, 经滤膜 (5.3) 过滤, 进行 HPLC 测定。如果样品浓度超过标定范围, 可用吸收液 (4.5) 将样液适当稀释后再进行测定。

提取和分析应在 180min 内完成。

6.7 色谱 (HPLC) 条件 (推荐)

流速	1.0mL/min
流动相	乙腈:水, 60:40
分离柱	Dikma C ₁₈ 5μm×250mm×4.6mm
紫外检测波长	350nm
柱温	25℃
进样体积	10μL

6.8 甲醛标准曲线制作

取 1.0mL 甲醛原液 (4.1), 移入装有 100mL 蒸馏水的 500mL 容量瓶中, 振荡摇匀, 用蒸馏水稀释至刻度 (浓度接近于 2μg/mL), 该溶液为甲醛标准溶液。

取 6 个 10mL 容量瓶, 各加入 4mL 乙腈 (4.4), 然后分别加入 0.5mL、1.0mL、2.0mL、3.0mL、4.0mL、5.0mL 的甲醛标准溶液, 立即加入 0.5mL 的 DNPH 溶液 (4.3), 摇匀, 用蒸馏水稀释至刻度, 放置 60min~120min, 用滤膜 (5.3) 过滤后进行色谱测定, 并绘制甲醛标准曲线。

通过甲醛标准曲线计算峰面积的比值是有效的。

6.9 回收率的测定

分别将 2.5mL 过滤后的吸收液 (6.6) 移入到两个 10mL 容量瓶中, 其中一个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接近。每个容量瓶用吸收液 (4.5) 定容至刻度, 放置 60min~120min, 用滤膜 (5.3) 过滤后进行色谱测定。

添加了甲醛标准溶液的样液中甲醛含量记作 c_{s2} , 未添加甲醛标准溶液的样液中的甲醛含量记作 c_s 。

7 结果的表述

7.1 甲醛含量的计算

按公式 (1) 计算样品中的甲醛含量 c_F :

$$c_F = \frac{c_s \times V}{M_w} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- c_F —— 样品中甲醛含量, 单位为毫克每千克 (mg/kg);
- c_s —— 从标准曲线中查得的甲醛含量, 单位为微克每毫升 (μg/mL);
- V —— 吸收液体积, 单位为毫升 (mL);
- M_w —— 试样质量, 单位为克 (g)。

7.2 回收率的计算

按公式(2)计算回收率:

$$RR = \frac{(c_{S2} - c_S) \times 100}{c_{FAI}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

RR ——回收率, %;

c_{S2} ——添加了甲醛标准溶液的样液中的甲醛含量, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

c_S ——未添加甲醛标准溶液的样液中的甲醛含量, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

c_{FAI} ——添加的标准溶液中甲醛含量, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)。

7.3 结果表示

样品中游离甲醛含量以 mg/kg 表示, 精确至 0.1mg/kg 。

两次平行试验结果的差值与平均值之比应小于10%, 以两次平行试验结果的算术平均值作为结果。

8 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) 试验样品的说明和包装方法;
- d) 应用的分析方法;
- e) 从样品中提取的甲醛含量 (mg/kg);
- f) 试验中出现的异常现象;
- g) 实测方法与本标准不同之处;
- h) 试验人员、日期。

附录 A
(资料性附录)
甲醛提取装置

A.1 甲醛提取装置见图 A.1。

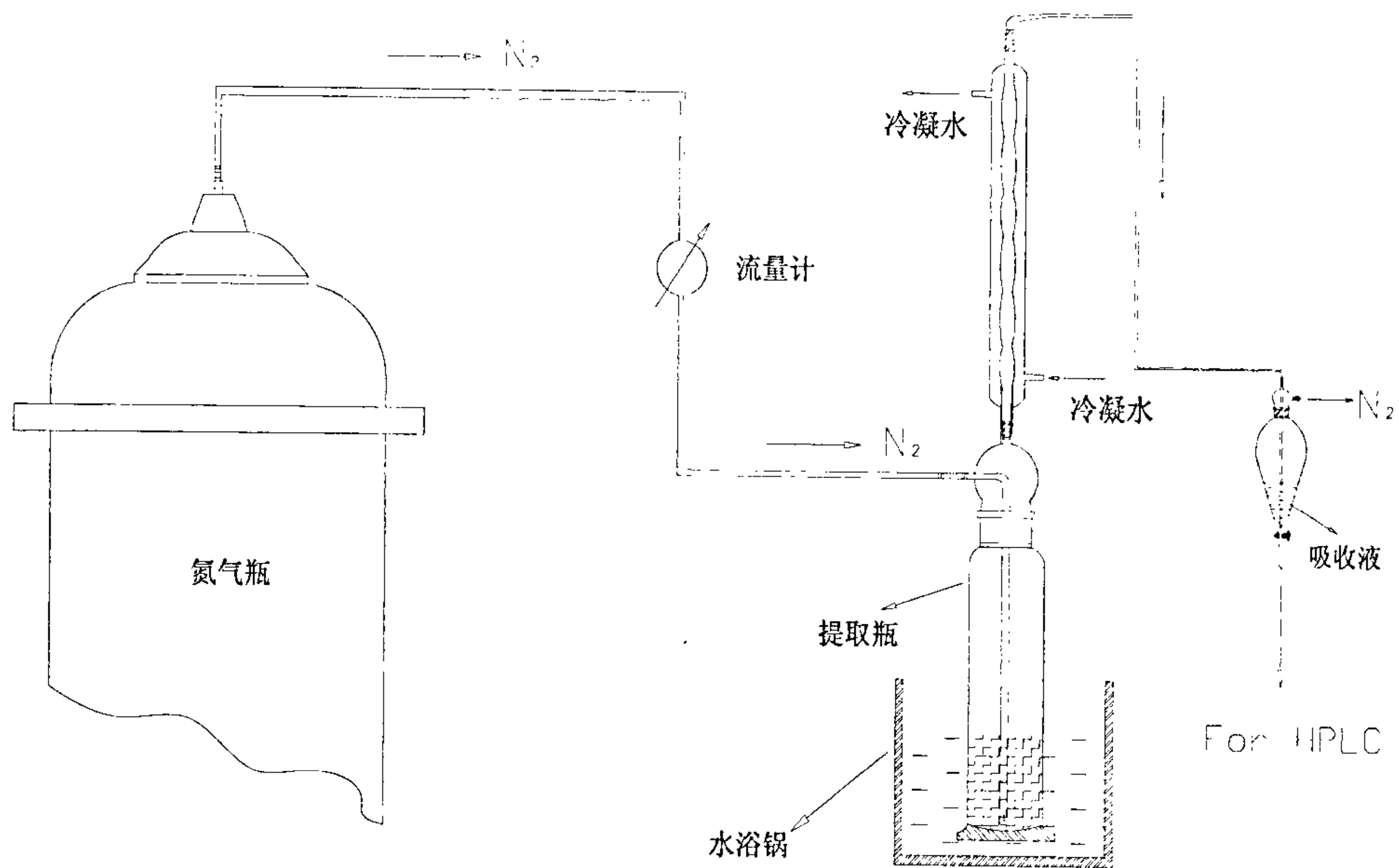


图 A.1 甲醛提取装置

附 录 B
(资料性附录)
方法的可靠性

B.1 测量结果的重复性

测量结果的重复性见表B.1。

表 B.1 测量结果的重复性 (RSD)

样品号	样品中甲醛含量/mg.kg ⁻¹ (测量次数n=6)						RSD/%
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	
1 [#]	20.1	20.8	22.6	23.5	23.6	25.1	8.2
2 [#]	77.9	81.9	80.2	88.6	87.4	75.5	6.3

B.2 回收率

本方法在线性范围内 (0.1μg/mL~1.0μg/mL) 添加浓度的回收率在80%~105%之间。

B.3 检出限

本方法的检出限为20.0mg/kg。

中华人民共和国
轻工行业标准
皮革化学品 树脂中甲醛含量的测定
QB/T 4201—2011

*

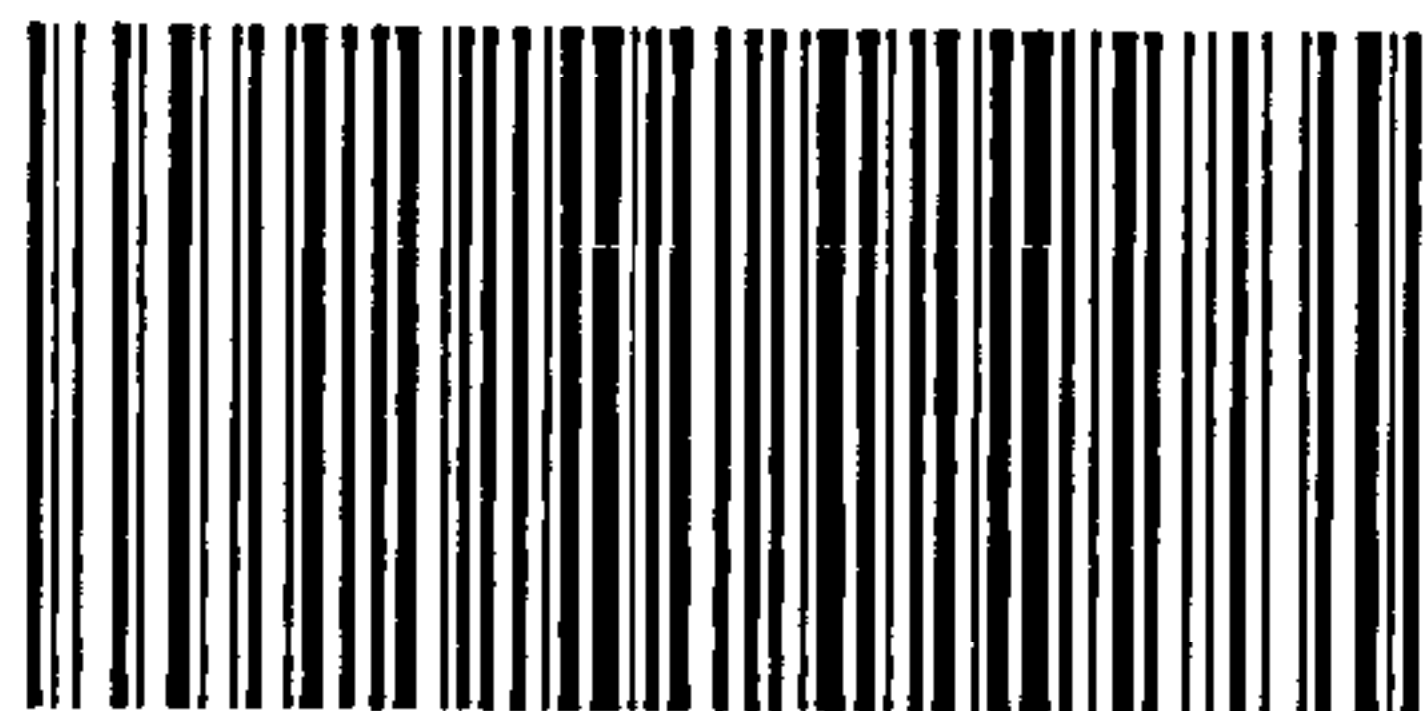
中国轻工业出版社出版发行
地址：北京东长安街6号
邮政编码：100740
发行电话：(010)65241695
网址：<http://www.chlip.com.cn>
Email：club@chlip.com.cn

轻工业标准化编辑出版委员会编辑
地址：北京西城区月坛北小街6号
邮政编码：100037
电话：(010)68049923

*

版权所有 侵权必究
书号：155019·3606

印数：1—200册



QB/T 4201—2011