

1 范围

本标准规定了皮革、毛皮产品中游离水解的甲醛含量的测定方法。

本标准适用于各种皮革、毛皮产品及其制品。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696:1987)

QB/T 1266 毛皮成品 物理性能测试用试片的空气调节

QB/T 1267 毛皮成品 样块部位和标志

QB/T 1272 毛皮成品 化学分析试样的制备及化学分析通则

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—2005,ISO 2419:2002,MOD)

QB/T 2716 皮革 化学试验样品的准备(QB/T 2716—2005,ISO 4044:1977,MOD)

3 甲醛原液的配制和标定

3.1 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水,水应符合 GB/T 6682—1992 中三级水的规定。

3.1.1 甲醛溶液,浓度 37%~40%。

3.1.2 碘液,0.05M(12.68 g 碘/L)。

3.1.3 氢氧化钠溶液,2 M。

3.1.4 硫酸溶液,1.5 M。

3.1.5 硫代硫酸钠溶液,0.1 M。

3.1.6 1%淀粉溶液。

3.2 甲醛原液的制备

3.2.1 将 5.0 mL 甲醛溶液(3.1.1)移入装有 100 mL 蒸馏水的 1 000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,该溶液为甲醛原液。

3.2.2 从甲醛原液中吸取 10 mL 溶液到 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 碘溶液(3.1.2),混合,加入氢氧化钠溶液(3.1.3),直到变成黄色为止。在 18℃~26℃ 的环境中放置(15±1)min,然后加入 50 mL 硫酸溶液(3.1.4),振荡。随后加入 2 mL 淀粉溶液(3.1.6),过量的碘用硫代硫酸钠溶液(3.1.5)滴定到颜色发生变化(蓝色消失)。平行测定三次。

用同样的方式对空白溶液进行滴定。

3.3 甲醛原液浓度的计算

按式(1)计算甲醛原液浓度:

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

式中:

C_{FA} ——甲醛原液浓度,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} ——甲醛分子量,30.08g/mol;

c_1 ——硫代硫酸钠溶液的浓度,M。

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10毫升($\mu\text{g}/10\text{ mL}$);

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10毫升($\mu\text{g}/10\text{ mL}$);

C_{FA1} ——添加的标准溶液中的甲醛含量,单位为微克每10毫升($\mu\text{g}/10\text{ mL}$)。

5 分光光度法

5.1 原理

用水萃取试样,通过分光光度法对萃取液中游离的和溶于水的甲醛进行测定和定量。本方法不仅能测定游离的甲醛,而且也能测定萃取液中溶于水的甲醛。

在40℃条件下萃取试样,萃取液同乙酰丙酮混合,反应后产生黄色化合物(3,5-二乙酰基-1,4-二氢二甲基吡啶),在412 nm处测定和量化。试样的吸光度值与甲醛含量相对应,可从相同条件下得到的标准曲线上获得。

5.2 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水,水应符合GB/T 6682—1992中三级水的规定。

5.2.1 十二烷基磺酸钠溶液,0.1%(1 g 十二烷基磺酸钠溶于1 000 mL水中)。

5.2.2 乙酰丙酮溶液(纳氏试剂):在1 000 mL容量瓶中加入150 g 乙酸铵,用800 mL 蒸馏水溶解,然后加3 mL 冰乙酸和2 mL 乙酰丙酮,用蒸馏水稀释至刻度,用棕色瓶保存在暗处。

注:贮存开始12 h颜色逐渐变深,为此,用前应贮存12 h,试剂6星期内有效。经长时间贮存后其灵敏度会稍起变化,故每星期应画一校正曲线与标准曲线校对为妥。

5.2.3 乙酸铵溶液:乙酸铵150 g+冰乙酸3 mL,溶于1 000 mL水中。

5.2.4 双甲酮(5,5-二甲基-环己二酮,CAS126-81-8),5g,溶于1 000 mL水中。

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。

5.3 仪器和设备

5.3.1 碘量瓶(或带盖三角瓶),250 mL。

5.3.2 容量瓶,50 mL、250 mL、500 mL、1 000 mL。

5.3.3 移液管,1 mL、5 mL、10 mL和25 mL单标移液管,5 mL刻度移液管。

5.3.4 量筒,10 mL、50 mL。

5.3.5 2号玻璃漏斗式滤器。

5.3.6 试管及试管架。

5.3.7 水浴锅,能控制温度在40℃±0.5℃。

5.3.8 分析天平,精确到0.1 mg。

5.3.9 分光光度计,波长412 nm,配有合适的比色皿。推荐使用20 mm的比色皿。

5.4 程序

5.4.1 取样

5.4.1.1 标准部位取样

a) 皮革:按QB/T 2706的规定进行;

b) 毛皮:按QB/T 1267的规定进行。

5.4.1.2 非标准部位取样

如果不能从标准部位取样(如直接从鞋、服装上取样),应在可利用面积内的任意部位取样,样品应具有代表性,并在试验报告中详细记录取样情况。

5.4.2 试样的制备

5.4.2.1 皮革:按QB/T 2716的规定进行。

5.4.2.2 毛皮:按QB/T 1272的规定进行,剪切过程中应避免损伤毛被,保持毛被完好。

5.4.2.3 剪碎的试样在称重前进行空气调节,皮革按 QB/T 2707 规定执行,毛皮按 QB/T 1266 规定执行,试样应立即测定。

5.4.3 萃取

精确称取试样 2 g(精确至 0.1 mg),放入 100 mL 的锥形瓶中,加入 50 mL 已预热到 40℃ 的十二烷基磺酸钠溶液(5.2.1),盖紧塞子,在 40℃±0.5℃ 的水浴(4.3.2)中轻轻振荡烧瓶 60 min±2 min。温热的萃取液立即通过真空玻璃纤维过滤器(4.3.1)过滤到锥形瓶中,密闭在锥形瓶中的滤液被冷却至室温(18℃~26℃)。

注:试样/溶液比例不能改变,萃取和分析应在当日完成。

5.4.4 与乙酰丙酮显色

移取 5 mL 滤液(5.4.3)于 25 mL 锥形瓶中,加入 5 mL 乙酰丙酮溶液(5.2.2),盖上塞子。在 40℃±1℃ 水浴中轻轻的振荡锥形瓶 30 min±1 min,在避光条件下冷却。以 5 mL 十二烷基磺酸钠溶液(5.2.1)和 5 mL 乙酰丙酮溶液(5.2.2)的混合液作为空白,在 412 nm 处测定吸光度值,吸光度值记作 E_p 。

为了测定萃取液(5.4.3)自身的吸光度,将 5 mL 过滤液(5.4.3)移入 25 mL 锥形瓶中,加入 5 mL 乙酸铵溶液(5.2.3),然后按测定样品的方法进行测定,其吸光度值记作 E_c 。

注:当甲醛含量较高时(>75 mg/kg),可减少试样的称取量,移取的过滤液不足 5 mL 时,用蒸馏水补足至 5 mL。

5.4.5 乙酰丙酮溶液中不存在甲醛的验证

以 5 mL 十二烷基磺酸钠溶液(5.2.1)和 5 mL 水混合液为空白,用 20 mm 比色皿在 412 nm 处,测定 5 mL 十二烷基磺酸钠溶液(5.2.1)和 5 mL 乙酰丙酮溶液(5.2.2)的混合液的吸光度,测定的吸光度值不能大于 0.025,证明乙酰丙酮溶液中没有甲醛成分存在。

5.4.6 同乙酰丙酮显色的其他化合物的检验

在试管中加入 5 mL 过滤液(5.4.3)和 1 mL 双甲酮溶液(5.2.4),混合并摇动,把试管放入 40℃±1℃ 的水浴中 10 min±1 min,加入 5 mL 乙酰丙酮溶液(5.2.2),摇动,继续放在 40℃±1℃ 的水浴中 30 min±1 min,取出试管,冷却至室温(18℃~26℃)。以蒸馏水为空白,用 20 mm 比色皿在 412 nm 处测定吸光度,测定的吸光度值应低于 0.05。

5.4.7 校准

将 3 mL 已准确知道甲醛含量的甲醛原液(3.2),移入装有 100 mL 蒸馏水的 1 000 mL 容量瓶中,振荡混合,并用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。该溶液即是用于校准目的的标准溶液(标准溶液中的甲醛浓度约 6 μg/mL)。

分别吸取 3 mL、5 mL、10 mL、15 mL、25 mL 的标准溶液到 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释到刻度,这些溶液包含的甲醛浓度范围从 0.4 μg/mL~3.0 μg/mL(在给出的条件下,相当于样品中甲醛浓度范围 9 mg/kg~75 mg/kg)。对于甲醛浓度较高的样品,应取较少的萃取液进行测试。

从上述 5 个溶液中,各吸取 5 mL,分别移入 25 mL 锥形瓶中,加入 5 mL 乙酰丙酮试剂(5.2.2),混合,剧烈振荡,并在 40℃±1℃ 温度下保温 30 min±1 min。

在避光条件下冷却至室温。以 5 mL 乙酰丙酮溶液(5.2.2)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,用空白溶液调整分光光度计的零点,空白液与校准溶液应在同样条件下处理。

绘制浓度—吸光度标准曲线,X 轴—浓度(μg/mL),Y 轴—吸光度。

5.4.8 样品中甲醛含量的计算

按式(4)计算样品中甲醛的含量:

$$C_p = \frac{(E_p - E_c) \times V_0 \times V_f}{F \times W \times V_a} \dots\dots\dots(4)$$

式中：

C_p ——样品中的甲醛含量，单位为毫克每千克(mg/kg)(准确至 0.1 mg/kg)；

E_p ——萃取液与乙酰丙酮反应后的吸光度；

E_e ——萃取液的吸光度；

V_0 ——萃取液体积，单位为毫升(mL)(标准条件：50 mL)；

V_s ——从萃取液中移出的体积，单位为毫升(mL)(标准条件：5 mL)；

V_f ——显色反应(5.4.4)的溶液体积，单位为毫升(mL)(标准条件：10 mL)；

F ——标准曲线斜率(Y/X)，mL/ μ g；

W ——试样的质量，单位为克(g)。

5.4.9 回收率的测定

分别将 2.5 mL(见注 1)萃取液(5.4.3)移入两个 10 mL 容量瓶中，一个容量瓶中加入适量的甲醛标准溶液(5.4.7)，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(见注 2)，将两个容量瓶用蒸馏水稀释到刻度。

将容量瓶中的溶液转移至 25 mL 锥形瓶中，加入 5 mL 乙酰丙酮试剂(5.2.2)，混合，并在 40℃ \pm 1℃ 温度下搅拌 30 min \pm 1 min。

在避光条件下冷却至室温。以 5 mL 十二烷基磺酸钠溶液(5.2.1)和 5 mL 乙酰丙酮试剂(5.2.2)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 。

注 1：如果试样中甲醛含量低于 20 mg/kg，应加入 5 mL 萃取液代替 2.5 mL。

注 2：如果试样中甲醛含量为 30 mg/kg，推荐使用 5 mL 甲醛标准溶液(5.4.7)。

按式(5)计算回收率：

$$RR = \frac{(E_A - E_p) \times 100}{E_{ZU}} \dots\dots\dots(5)$$

式中：

RR ——回收率，%(准确至 0.1%)。

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(从标准曲线上得到)。

如果回收率不在 80%~120%之间，应重新分析检验。

6 结果表示

皮革样品中的游离甲醛含量以 mg/kg 表示，精确至 0.1mg/kg。

7 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) 从样品中萃取的甲醛含量(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。