

中华人民共和国国家标准

GB/T 32606—2016

文具用品中游离甲醛的测定方法 乙酰丙酮分光光度法

Determination method of free formaldehyde in stationery goods—
Spectrophotometry with acetylacetone

2016-04-25 发布

2016-11-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国文具标准化技术委员会(SAC/TC 514)归口。

本标准起草单位:上海文教体育用品研究所有限公司、国家轻工业文体用品质量监督检测中心、深圳市华测技术股份有限公司、国家文教用品质量监督检验中心、得力集团有限公司、深圳市齐心文具股份有限公司、广东联众文具有限公司、宁波松鹤文具有限公司、广博集团股份有限公司、真彩文具股份有限公司、河北青竹美术颜料有限公司。

本标准主要起草人:刘海卫、王余仁。

文具用品中游离甲醛的测定方法

乙酰丙酮分光光度法

1 范围

本标准规定了采用分光光度法测定文具用品(包括胶粘剂、包装的面料和辅料以及彩泥等)中游离水解甲醛含量的方法。

本标准适用于甲醛含量大于 50 mg/kg 的文具用品的测试。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

在 pH=6 的乙酸-乙酸铵缓冲溶液中,甲醛与乙酰丙酮作用,在沸水浴条件下迅速生成稳定的黄色化合物,冷却后在 415 nm 处测其吸光度。根据标准曲线,计算试样中游离水解甲醛含量。

4 试剂

4.1 除非另有说明,所用试剂均为分析纯。试验用水应符合 GB/T 6682 中规定的三级水。

4.2 乙酰丙酮溶液(0.25%,体积分数):称取 25 g 乙酸铵,加少量水溶解,加 3 mL 冰乙酸及 0.25 mL 乙酰丙酮,混匀后再加水至 100 mL,调整 pH 至 6.0。此溶液于 2 °C~5 °C 贮存,可稳定 1 个月。

4.3 盐酸溶液:1+5(体积比)。

4.4 氢氧化钠溶液:30 g/100 mL。

4.5 碘标准溶液(0.1 mol/L):按 GB/T 601 进行配制。

4.6 硫代硫酸钠溶液(0.1 mol/L):按 GB/T 601 进行配制。

4.7 淀粉溶液(1 g/100 mL):称 1 g 淀粉,用少量水调成糊状倒入 100 mL 沸水中,呈透明溶液,临用时配制。

4.8 甲醛:质量分数为 36%~38%。

4.8.1 甲醛标准贮备液:取 10 mL 甲醛溶液(4.8)置于 500 mL 棕色容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。甲醛标准贮备液于 4 °C 条件下避光保存,保存期为 6 周。

4.8.2 甲醛标准贮备液的标定:吸取 5.0 mL 甲醛标准贮备液(4.8.1)置于 250 mL 碘量瓶中,加碘标准溶液(4.5)30.0 mL,立即逐滴加入氢氧化钠(4.4)至颜色褪到淡黄色为止(大约 0.7 mL),静置 10 min,加入盐酸溶液(4.3)15 mL,在暗处静置 10 min,加入 100 mL 新煮沸但已冷却的水,用已标定的硫代硫酸钠溶液(4.6)滴定至淡黄色,加入新配制的淀粉溶液(4.7)1 mL,继续滴定至蓝色刚刚消失为终点,同时进行空白试验。按式(1)计算甲醛标准贮备液质量浓度 $\rho_{\text{甲醛}}$ 。

$$\rho_{\text{甲醛}} = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 15.0}{5.0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\rho_{\text{甲醛}}$ —— 甲醛标准贮备液质量浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_1 —— 空白消耗硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_2 —— 标定甲醛消耗硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c —— 硫代硫酸钠溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

15.0 —— 甲醛(1/2 HCHO)摩尔质量；

5.0 —— 甲醛标准贮备液取样体积，单位为毫升(mL)。

4.8.3 甲醛标准溶液：用水将甲醛标准贮备液(4.8.1)稀释成 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 甲醛标准溶液。在 2 $^{\circ}\text{C}$ ~5 $^{\circ}\text{C}$ 贮存，可稳定 1 周。

注：可直接选用甲醛溶液标准样品(GSB 07-1179—2000)。

4.9 乙酸乙酯。

5 仪器

5.1 容量瓶：500 mL、100 mL、25 mL。

5.2 分液漏斗：100 mL。

5.3 分光光度计。

5.4 水浴锅。

5.5 超声波仪。

5.6 天平，称量精度为 0.000 1 g。

5.7 高速分散均质机或搅拌仪。

5.8 0.8 μm 滤膜。

6 分析步骤

6.1 标准曲线的绘制

按表 1 所列甲醛标准溶液的体积，分别加入 6 只 25 mL 容量瓶(5.1)，加乙酰丙酮溶液(4.2)5 mL，用水稀释至刻度；混匀，置于沸水浴中加热 3 min，取出冷却至室温，用 1 cm 的吸收池，以空白溶液为参比，于波长 415 nm 处测定吸光度。以吸光度 A 为纵坐标，以甲醛质量浓度 ρ ($\mu\text{g/mL}$) 为横坐标，绘制标准曲线，或用最小二乘法计算其回归方程。

表 1 标准溶液的体积与对应的甲醛质量浓度

甲醛标准溶液(4.8.3) (mL)	对应的甲醛质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$)
10.00	4.0
7.50	3.0
5.00	2.0
2.50	1.0
1.25	0.5
0.00 ^a	0.0 ^a

^a 空白溶液。

6.2 样品测定

6.2.1 当样品为有色物质,或下列方法中经滤过处理后的样品溶液仍呈现混浊时,应采用高效液相色谱法测定(见附录 A)。

6.2.2 水溶液型样品

均样后称取 2.0 g~3.0 g 试样(精确到 0.1 mg),置于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀使分散,放置 30 min;精密量取 10 mL 于 25 mL 容量瓶中(如样品溶液有混浊现象,则过滤后,取续滤液 10 mL),于 25 mL 容量瓶中,加 5 mL 乙酰丙酮溶液,用水稀释至刻度,摇匀。将其置于沸水浴中煮 3 min,取出冷却至室温,依法测定其吸光度。

6.2.3 有机溶剂型样品

均样后称取 2.0 g~3.0 g 试样(精确到 0.1 mg),置于 100 mL 分液漏斗中,加入 10 mL 乙酸乙酯(4.9)和 25 mL 水,振摇,静置使分层,将下层水相转移至 100 mL 容量瓶中。然后,加 25 mL 水至分液漏斗中,提取,提取液移置容量瓶中。再重复提取操作 1 次。合并 3 次提取液,再加水至 100 mL,混匀。精密量取 10 mL(如样品溶液有混浊现象,则过滤后,取续滤液 10 mL)于 25 mL 容量瓶中,加 5 mL 乙酰丙酮溶液,用水稀释至刻度,摇匀。将其置于沸水浴中煮 3 min,取出冷却至室温,依法测定其吸光度。

6.2.4 固体型样品

固体样品(如固体胶等)先用小刀将样品切成 1 mm~2 mm 厚的薄片,再继续切成条状,然后称取 2.0 g~3.0 g 试样(精确到 0.1 mg),置于 150 mL 烧杯中,加水约 80 mL,用高速分散均质机或搅拌仪使完全分散,然后再转移至 100 mL 容量瓶中,用少量水洗涤烧杯,洗涤液合并入容量瓶中,再加水稀释至刻度,混合后,取适量离心,再取上层液滤过;面料和辅料则须先将样品剪成小布条,然后称取 2.0 g 试样(精确到 0.1 mg),置于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,然后置超声波仪中超声 30 min,放冷后,过滤。精密量取续滤液 10 mL 于 25 mL 容量瓶中,加 5 mL 乙酰丙酮溶液,用水稀释至刻度,摇匀。将其置于沸水浴中煮 3 min,取出冷却至室温,依法测定其吸光度。

注:当样品溶液的吸光度大于 0.8 时,须将样品溶液用水稀释一定倍数后再测,或改用小于 1 cm 的吸收池;当样品溶液的吸光度小于 0.2 时,可改用大于 1 cm 的吸收池测定。

7 结果表述

直接从标准曲线上读出试样溶液中甲醛的浓度。试样中游离水解甲醛的含量按式(2)计算:

$$x = \frac{c \times f \times l}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

x ——游离水解甲醛的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——从标准曲线上读取的试样溶液中甲醛浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

f ——试样溶液的稀释体积,单位为毫升(mL);

l ——当样品溶液的吸光度大于 0.8 或小于 0.2 时,样品溶液的稀释倍数,或吸收池的长度;

m ——试样的质量,单位为克(g)。

附录 A
(规范性附录)
高效液相色谱法

A.1 范围

本方法规定了采用高效液相色谱法测定文具用品(包括胶粘剂、包装的面料和辅料以及彩泥等)中游离甲醛含量的方法。

本方法适用于甲醛含量大于 5 mg/kg 的文具用品的测试。

A.2 原理

样品经水萃取后,以 2,4-二硝基苯肼为衍生化试剂,反应生成 2,4-二硝基苯腙,用高效液相色谱-紫外检测器测定,对照标准工作曲线,计算出样品中甲醛的含量。

A.3 试剂

A.3.1 除非另有说明,所用试剂均为分析纯。试验用水应符合 GB/T 6682 中规定的二级水。

A.3.2 乙腈:色谱纯。

A.3.3 甲醛:质量分数为 36%~38%。

A.3.4 衍生化试剂:称取 2,4-二硝基苯肼约 0.05 g,置 100 mL 棕色容量瓶中,用适量含 0.5%(体积分数)乙酸的乙腈溶液溶解后,加水稀释至刻度,摇匀。

注:该试剂不稳定,应现配现用。

A.3.5 甲醛标准贮备液:取 10 mL 甲醛溶液(A.3.3)置于 500 mL 棕色容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。按 4.8.2 的方法标定。

注:甲醛标准贮备液于 4 °C 条件下避光保存,保存期为 6 周。

A.3.6 甲醛标准工作溶液:用水将甲醛标准贮备液(A.3.5)稀释成浓度约为 15 µg/mL 甲醛标准工作溶液。在 2 °C~5 °C 贮存,可稳定 7 d。

A.4 仪器

A.4.1 容量瓶:500 mL、100 mL、25 mL。

A.4.2 高效液相色谱仪,配有紫外检测器(UVD)或二极管阵列检测器(DAD)。

A.4.3 恒温水浴锅。

A.4.4 超声波仪。

A.4.5 天平,称量精度为 0.000 1 g。

A.4.6 高速分散均质机或搅拌仪。

A.4.7 0.45 µm、0.8 µm 滤膜。

A.4.8 10 mL 具塞试管。

A.5 分析步骤

A.5.1 样品预处理

按 6.2.2、6.2.3、6.2.4 的方法进行提取处理。

A.5.2 衍生化

精密量取 1.0 mL 提取液(A.5.1)和 2.0 mL 衍生化试剂(A.3.4)于 10 mL 具塞试管中,混匀后在水浴(60±2)℃中静置反应 30 min。然后冷却至室温后,取溶液分析。如果溶液中有不溶物,用 0.45 μm 滤膜(A.4.7)过滤,取续滤液分析。

A.5.3 测定

A.5.3.1 液相色谱分析条件

色谱柱:固定相为 C18,250 mm×4.6 mm(柱长×内径),5 μm(粒径);

流动相:乙腈+水(65+35);

流速:1.0 mL/min;

柱温:30 ℃;

检测波长:355 nm;

进样量:20 μL;

2,4-二硝基苯肼和 2,4-二硝基苯腙的分离度:大于 1.5。

A.5.3.2 标准工作曲线

分别精密量取甲醛标准工作溶液(A.3.6)1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度(甲醛浓度分别为 0.15、0.75、1.5、3.0、7.5 μg/mL),混匀。稀释后的甲醛标准系列溶液按 A.5.2 方法进行衍生化。

按 A.5.3.1 分析条件进样测定。以甲醛浓度为横坐标,2,4-二硝基苯腙的峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。

A.5.3.3 样品测定

取已衍生化的样品溶液(A.5.2),按 A.5.3.1 分析条件进样测定,以色谱峰面积定量。

A.6 结果计算

用 A.5.3.3 测得的 2,4-二硝基苯腙峰面积,通过标准工作曲线(A.5.3.2)查出对应的甲醛浓度,用 μg/mL 表示。

按式(A.1)计算样品中游离水解甲醛的含量。

$$x = \frac{c \times 100}{m} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

x ——游离水解甲醛的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——从标准工作曲线上读取的甲醛浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
文具用品中游离甲醛的测定方法
乙酰丙酮分光光度法
GB/T 32606—2016

*

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.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

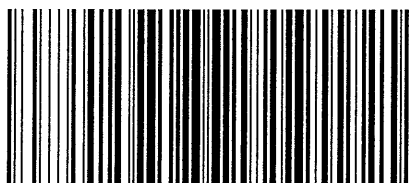
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字
2016年5月第一版 2016年5月第一次印刷

*

书号: 155066·1-54032



GB/T 32606-2016

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107