



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

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。

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,计算得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_c 。

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 ≤ 0.025 ，40 mm 比色皿测定的吸光度值 ≤ 0.050 或 50 mm 比色皿测定的吸光度值 ≤ 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 μ 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 μ g/mL \sim 4.0 μ 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(μ 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：

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

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_c —— 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:

- 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。

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: ——用修改采用国际标准的 GB/T 6682,代替了 ISO 3696(见 4.1); ——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); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1267,代替了 ISO 2418(见 6.1.1); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1272,代替了 ISO 4044:2017(见 6.1.2); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1273,代替了 ISO 4684(见第 7 章); ——用修改采用国际标准的 QB/T 2706,代替了 ISO 2418(见 6.1.1); ——用修改采用国际标准的 QB/T 2716,代替了 ISO 4044:2017(见 6.1.2); ——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

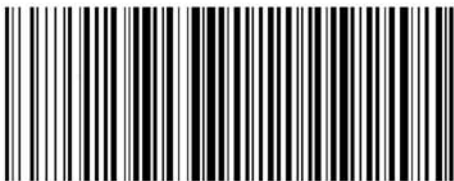
按式(C.1)计算甲醛标准储备液中甲醛的质量浓度:

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

式中:

ρ_{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)。
-



GB/T 19941.2-2019

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-64072