



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 1904—2007

进出口皮革中甲醛含量的测定

Determination of formaldehyde content in leather for import and export

2007-05-23 发布

2007-12-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国家质量监督检验检疫总局

前 言

本标准的附录 A 是资料性附录。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国福建出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：童玉贵、程群、姜晓黎、翁若荣、梁鸣、林碧芬、郑志明。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

进出口皮革中甲醛含量的测定

1 范围

本标准规定了进出口皮革中甲醛含量的测定方法。

本标准适用于进出口皮革及其制品中甲醛含量的测定。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

3 试剂

除另有规定外，试剂均为分析纯，水为煮沸 10 min 后冷却的超纯水。

3.1 甲醛溶液，36%~38%。

3.2 0.05 mol/L 碘($\frac{1}{2}I_2$)溶液：称取 6.36 g 纯碘和 20 g 碘化钾，先溶于少量水，然后再稀释至 1 000 mL。

3.3 1 mol/L 氢氧化钠溶液。

3.4 1 mol/L 硫酸溶液($\frac{1}{2}H_2SO_4$)。

3.5 0.100 0 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液：按 GB/T 601 配制。

3.6 1%淀粉溶液：1 g 淀粉溶于 100 mL 水中，用时现配。

3.7 甲醛标准储备液的配制与标定：

吸取 5 mL 甲醛溶液(3.1)于装有约 100 mL 水的 1 000 mL 容量瓶中，以水定容至刻度，摇匀。此溶液为甲醛标准储备液，浓度约 2 mg/mL，置冰箱内冷藏(2℃~8℃)可保持稳定 3 个月。

准确吸取甲醛储备液 10.0 mL 于 250 mL 碘量瓶中，加入 50.0 mL 碘溶液(3.2)，15 mL 氢氧化钠溶液(3.3)，混匀，室温放置 15 min±1 min。然后边旋摇边加入 20 mL 硫酸溶液(3.4)，混匀，再放置 15 min。以硫代硫酸钠溶液(3.5)进行滴定，滴至溶液呈淡黄色时，加 1 mL 淀粉溶液(3.6)，继续滴定至蓝色刚好褪去，记下用量(V_1)。

同时，以 10.0 mL 水代替甲醛储备液同法进行空白试验，记下硫代硫酸钠溶液用量(V_0)。

甲醛标准储备液的浓度(mg/mL)，按式(1)计算：

$$c_{FA} = \frac{(V_0 - V_1) \times c_1 \times M_{FA}/2}{10.0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c_{FA} ——甲醛标准储备液浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_0 ——空白溶液硫代硫酸钠消耗量；

V_1 ——样品溶液硫代硫酸钠消耗量；

c_1 ——硫代硫酸钠溶液浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

M_{FA} ——甲醛的摩尔质量，单位为 30.08 克每摩尔(30.08 g/mol)；

10.0——甲醛标准储备液所取体积,单位为毫升(mL)。

3.8 甲醛标准使用液:准确移取适当体积的甲醛标准储备液于容量瓶中,以水稀释至所需浓度,用时现配。

3.9 乙酰丙酮溶液:150 g 乙酸铵+3 mL 冰乙酸+2 mL 乙酰丙酮(CAS 123-54-6)于1 000 mL 水中,用棕色试剂瓶保存于暗处。

3.10 乙酸铵溶液:150 g 乙酸铵+3 mL 冰乙酸于1 000 mL 水中。

3.11 双甲酮溶液:5 g 双甲酮(5,5-二甲基-1,3 环己二酮,CAS 126-81-8)用少量乙醇溶解,然后以水定容至1 000 mL。

3.12 乙腈:HPLC 级。

3.13 0.3%2,4-二硝基苯肼(DNPH)乙腈溶液:称取 300 mg DNPH 用乙腈(3.5)溶解并定容至100 mL。

4 制样

4.1 试样制备

取有代表性的皮革样品,用适当工具碎至 $5\text{ mm}\pm 2\text{ mm}$,备用。

4.2 试样保存

试样贮存于干净聚乙烯袋中,外包铝箔。

5 测定方法

5.1 方法 A:分光光度法

5.1.1 方法提要

试样在 40°C 水浴中以水提取,提取液以乙酰丙酮显色,显色液用分光光度计进行比色测定,标准曲线法定量。

5.1.2 仪器和装置

5.1.2.1 紫外-可见分光光度计。

5.1.2.2 2 号砂芯漏斗。

5.1.2.3 水浴装置,控温 $40^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$,配往复或回旋振荡装置。

5.1.3 测定

5.1.3.1 甲醛的提取

称取 2 g(精确至 0.01 g)皮革试料于 100 mL 具塞三角瓶中,准确加入 50.0 mL 水,盖上瓶塞。置于 $40^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 水浴中平缓振荡 $60\text{ min}\pm 2\text{ min}$,热的提取液迅速通过砂芯漏斗(5.1.2.2)滤进具塞三角瓶中。迅速盖上瓶塞,滤液在封闭的瓶中冷却至室温。提取和分析应在同一天完成。

5.1.3.2 乙酰丙酮显色

用移液管吸取 5.0 mL 滤液(5.1.3.1)于 25 mL 比色管中,加入 5.0 mL 乙酰丙酮溶液(3.9),盖上玻璃塞。于 $40^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 水浴中平缓振荡 $30\text{ min}\pm 1\text{ min}$ 。在暗处冷却后,于分光光度计中 412 nm 处测定吸光值,同时以 5 mL 水+5 mL 乙酰丙酮溶液(3.9)作为参比。吸光值记为 A_1 。甲醛-乙酰丙酮络合物的光谱图参见附录 A 中图 A.3。

滤液颜色影响造成的吸收值测定:吸取 5.0 mL 滤液(5.1.3.1)于 25 mL 比色管中,加入 5.0 mL 乙酸铵溶液(3.10),同法测定吸收值,吸收值记为 A_0 。 A_0 值不得超过 0.030。

若样品中甲醛含量过高,则取少于 5 mL 的滤液,此时应以水补足至 5 mL。

5.1.4 双甲酮确认试验

如果怀疑吸收不是甲醛的显色反应而是来自皮革的褪色,可用双甲酮进行确认试验。取 5 mL 滤液,加入 1 mL 双甲酮溶液(3.11),于 $40^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 保持 $10\text{ min}\pm 1\text{ min}$ 。加 5 mL 乙酰丙酮溶液(3.9)混

匀,于 $40^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 保持 $30 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$ 。冷却至室温后,以空白溶液(以 5 mL 水代替 5 mL 样品滤液)为参比测定吸光值。如果样品中含有甲醛,412 nm 处的吸光值将消失。

5.1.5 标准工作曲线

视样液中甲醛含量情况配制 5 个适当浓度(范围 $0.20 \mu\text{g/mL} \sim 6.0 \mu\text{g/mL}$)的甲醛标准使用液(3.8),同 5.1.3.2 进行显色测定。以不加标准溶液的空白作为零点,以吸光值对浓度($\mu\text{g/mL}$)绘制标准曲线, x 轴:浓度, $\mu\text{g/mL}$; y 轴:吸光值。

5.1.6 结果计算与表述

样品中甲醛的含量,按式(2)计算:

$$X = \frac{(A_1 - A_0) \times V_0}{b \times m \times V_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X ——样品中甲醛的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_1 ——滤液与乙酰丙酮溶液反应后的吸光值;

A_0 ——滤液颜色造成的吸光值;

V_0 ——提取液体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——显色所取滤液体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g);

b ——标准曲线斜率(y/x),单位为毫升每微克($\text{mL}/\mu\text{g}$)。

计算结果表示到小数点后一位。当结果超过 100 mg/kg 时,表示到个位。

5.1.7 测定低限

本方法甲醛的测定低限为 10 mg/kg 。

5.1.8 回收率

——在添加 10.0 mg/kg 浓度水平时,甲醛的回收率为 92.0% ;

——在添加 20.0 mg/kg 浓度水平时,甲醛的回收率为 94.4% ;

——在添加 50.0 mg/kg 浓度水平时,甲醛的回收率为 95.2% 。

5.2 方法 B: 高效液相色谱法

5.2.1 方法提要

试样在 40°C 水浴中以水提取,提取液过滤后与 2,4-二硝基苯肼衍生,甲醛衍生物经反相高效液相色谱法分离后在 365 nm 处测定,外标法定量。

5.2.2 仪器和装置

5.2.2.1 高效液相色谱仪,配紫外检测器或二极管阵列检测器。

5.2.2.2 2 号砂芯漏斗。

5.2.2.3 水浴装置,控温 $40^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,配往复或回旋振荡装置。

5.2.3 测定

5.2.3.1 甲醛的提取

同 5.1.3.1。

5.2.3.2 DNPH 衍生化

用移液管吸取上述滤液 5.0 mL 于 10 mL 离心管中,加入 4.0 mL 乙腈(3.12), 1.0 mL DNPH 溶液(3.13)。盖上塞后混匀, 50°C 加热 30 min ,冷却后过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜(尼龙 66),滤液上液相色谱测定。如果浓度超出标准曲线范围,则适当减少滤液取量,以水补足至 5.0 mL 。

5.2.3.3 液相色谱参考条件

a) 色谱柱:Neucledour C_{18} , $5 \mu\text{m}$, $4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$,或性能相当的色谱柱;

b) 流动相:乙腈+水=60+40;

- c) 流速:1.0 mL/min;
- d) 检测波长:365 nm;
- e) 进样量:20 μ L。

5.2.4 标准工作曲线

视样液中甲醛含量情况配制 6 个(含零点)适当浓度(范围 0.10 μ g/mL~6.0 μ g/mL)的甲醛标准使用液(3.8),按 5.2.3.2 同法进行衍生及过滤,滤液上液相色谱测定。以峰面积或峰高对浓度(μ g/mL)作标准曲线,标准使用液及样液中甲醛衍生物的响应值均应在仪器线性范围内。在上述色谱条件下,甲醛标准品衍生物的液相色谱图和光谱图参见附录 A 中图 A.1 和图 A.2。

标准使用液和样液等体积参插进样测定,保留时间定性,外标法定量。

5.2.5 空白试验

除不加试料外,同法做空白试验。

5.2.6 结果计算与表述

样品中甲醛的含量,按式(3)计算:

$$X = \frac{(c_1 - c_0) \times V_0}{m \times V_t} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- X——样品中甲醛的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c_1 ——标准曲线上查得的样液甲醛浓度,单位为微克每毫升(μ g/mL);
- c_0 ——标准曲线上查得的空白试验的甲醛浓度,单位为微克每毫升(μ g/mL);
- V_0 ——提取液体积,单位为毫升(mL);
- V_t ——衍生所取滤液体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后一位。当结果超过 100 mg/kg 时,表示到个位。

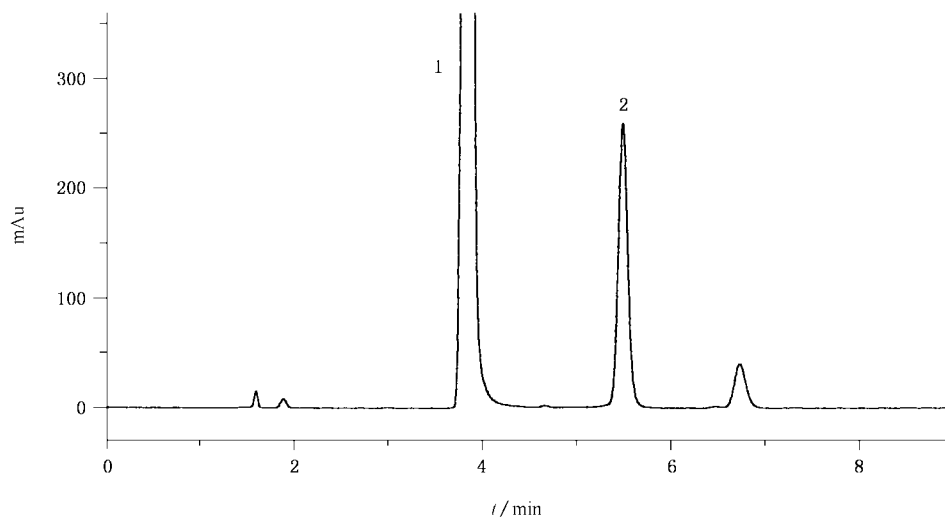
5.2.7 测定低限

本方法甲醛的测定低限为 5 mg/kg。

5.2.8 回收率

- 在添加 5.0 mg/kg 浓度水平时,甲醛的回收率为 91.6%;
- 在添加 10.0 mg/kg 浓度水平时,甲醛的回收率为 94.1%;
- 在添加 50.0 mg/kg 浓度水平时,甲醛的回收率为 96.2%。

附录 A
(资料性附录)
标准品色谱图与光谱图



1——2,4-二硝基苯肼;
2——6.0 $\mu\text{g/mL}$ 甲醛-2,4-二硝基苯肼衍生物。

图 A.1 甲醛衍生物的标准液相色谱图

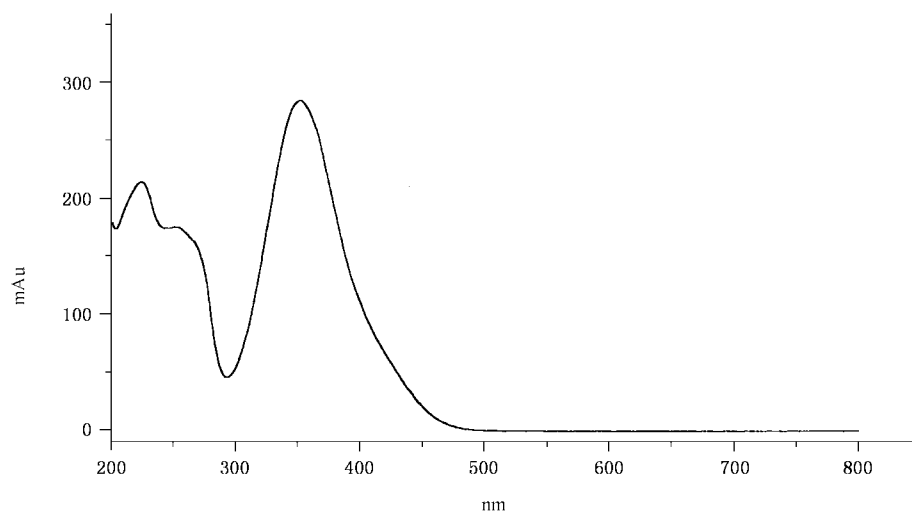


图 A.2 甲醛-2,4-二硝基苯肼衍生物的光谱图

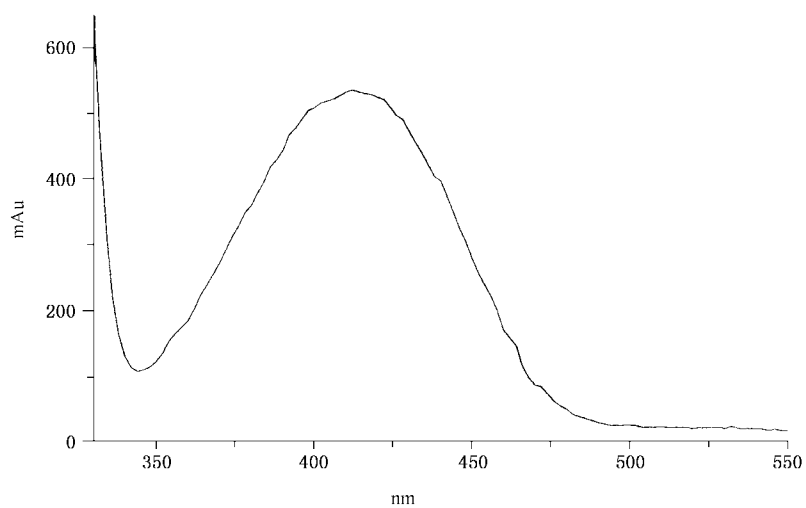


图 A.3 甲醛-乙酰丙酮络合物光谱图

版权所有 · 禁止翻制、电子传阅、发售

SN/T 1904—2007

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
进出口皮革中甲醛含量的测定
SN/T 1904—2007

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

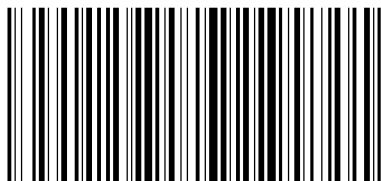
开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 12 千字

2007年9月第一版 2007年9月第一次印刷

印数 1—2 000

*

书号: 155066 · 2-18048 定价 8.00 元



SN/T 1904-2007