



中华人民共和国国家标准

GB/T 39689—2020

表面活性剂 游离甲醛含量的测定

Surface active agents—Determination of free formaldehyde

2020-12-14 发布

2021-07-01 实施

国家市场监督管理总局
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。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本标准起草单位：浙江五龙新材股份有限公司、辽宁奥克化学股份有限公司、江阴市九牛科技有限公司、浙江皇马新材料科技有限公司、浙江绿科安化学有限公司。

本标准主要起草人：丁继英、李小飞、董振鹏、刘卫琴、吴炳谋、沈春燕、俞佩、马浩峰、高洪军、刘佳、马建新、刘百松。



表面活性剂 游离甲醛含量的测定

1 范围

本标准确定了表面活性剂中游离甲醛含量测定的原理和要求,并规定了分光光度计法和液相色谱法给出的标准品色谱图。

本标准适用于表面活性剂中游离甲醛含量的测定。



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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 6372 表面活性剂和洗涤剂 样品分样法
- GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

采用蒸馏的方法将样品中的游离甲醛蒸出,用显色剂显色后,用分光光度计比色或液相色谱法测定甲醛含量。

4 甲醛标准溶液的制备

4.1 总则

分析测试中仅采用已确认为分析纯的试剂,所用水符合 GB/T 6682—2008 中三级水的要求。所用的溶液除另有说明外,均应采用 GB/T 601 中的要求进行配制。

4.2 碘溶液

$c(1/2I_2)=0.1\text{ mol/L}$ 水溶液。

4.3 氢氧化钠溶液

浓度为 1 mol/L 。

4.4 盐酸溶液

浓度为 1 mol/L 。

4.5 硫代硫酸钠标准溶液

浓度为 0.1 mol/L ,并按照 GB/T 601 进行标定。

4.6 淀粉溶液

浓度为 $1\text{ g}/100\text{ mL}$,称取 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。

4.7 甲醛溶液

质量分数约为 37%。

4.8 甲醛标准溶液

浓度为 1 mg/mL。移取 2.5 mL~3.0 mL 甲醛溶液,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

4.9 甲醛标准溶液的标定

移取 20 mL 待标定的甲醛标准溶液于碘量瓶中,准确加入 25 mL 碘溶液,再加入 10 mL 氢氧化钠溶液,摇匀,于暗处静置 5 min 后,加 11 mL 盐酸溶液,用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色,加 1 mL 淀粉溶液,继续滴定至蓝色刚刚消失为终点,记录所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积 V_2 。同时做空白样,记录所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积 V_1 。

按式(1)计算甲醛标准溶液的质量浓度:

$$\rho_{(\text{HCHO})} = \frac{(V_1 - V_2) \times c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 15}{20} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\rho_{(\text{HCHO})}$ ——甲醛标准溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——空白样滴定所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——甲醛溶液标定所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);

$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

15——甲醛摩尔质量的 1/2;

20——标定时移取的甲醛标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

5 仪器与设备

5.1 蒸馏设备

容量为 100 mL 的蒸馏瓶、蛇型冷凝管、馏分接收器。

5.2 容量瓶

容量为 100 mL。

5.3 移液管

容量为 1 mL、5 mL、10 mL、20 mL、25 mL。



5.4 加热设备

电加热套和水浴锅。

5.5 精密电子天平

精度为 1 mg。

5.6 分析仪器

分光光度计或液相色谱仪。

5.7 容量瓶

容量为 50 mL 和 100 mL。

6 采样

按 GB/T 6372 的规定采样、制备和储存试样。

7 实验步骤

7.1 分光光度计法

7.1.1 试剂和材料

7.1.1.1 乙酸铵

分析纯试剂。

7.1.1.2 冰乙酸

分析纯试剂。

7.1.1.3 乙酰丙酮

分析纯试剂。

7.1.1.4 乙酰丙酮溶液

体积分数为 0.25%，称取 25 g 乙酸铵，加适量水溶解，再加 3 mL 冰乙酸和 0.25 mL 乙酰丙酮试剂，移入 100 mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液于 2℃~5℃ 贮存，可稳定一个月。

该溶液约在一个月内有有效，经长期贮存其灵敏度会稍起变化，建议每周核对校正曲线。

7.1.1.5 甲醛标准溶液稀释液

质量浓度为 10 μg/mL。移取 10 mL 按第 4 章标定过的甲醛标准溶液，置于 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

7.1.2 标准工作曲线的绘制

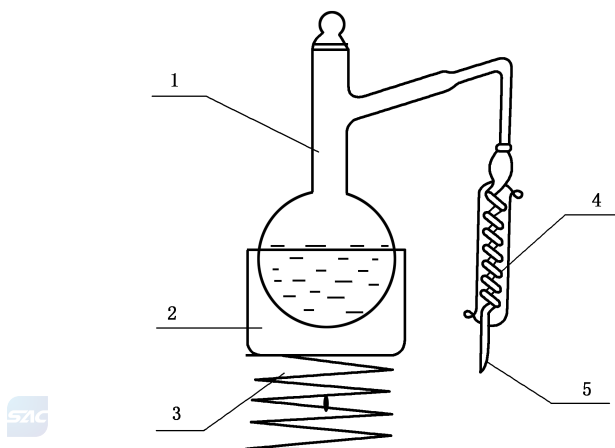
取数支(具塞刻度管)100 mL 容量瓶，分别移取 0.00 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、8.00 mL 甲醛标准稀释液，加水至刻度线，再加入 2.5 mL 乙酰丙酮溶液，摇匀。在 60℃ 的水浴锅中加热 30 min，取出后冷却到室温。用 10 mm 的比色皿(用水为参比)在分光光度计上于 412 nm 波长处测试吸光度。

以具塞刻度管中的甲醛质量(μg)为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制标准工作曲线。

7.1.3 游离甲醛含量的测定

称取搅拌均匀后的试样 2 g(精确度至 1 mg)，置于 50 mL 的容量瓶中，用水摇匀，稀释至刻度。再用移液管移取 10 mL 容量瓶中的试样水溶液，置于已经预先加入 10 mL 水的蒸馏瓶中，在 50 mL 馏分接收器中预先加入适量的水，要求浸没馏分出口，馏分接收器的外部用冷水浴冷却，加热蒸馏，使试样溶液蒸至剩余目测约 1 mL~3 mL 样品溶液，不可蒸干，且整个蒸馏过程不可过快，保持在 30 min 以上。

取下馏分接收器,待测。蒸馏装置图见图 1。



说明:

- 1——蒸馏瓶;
- 2——加热装置;
- 3——升降台;
- 4——冷凝管;
- 5——连接接收装置。

图 1 蒸馏装置示意图

将馏分接收器中的样品移入 100 mL 容量瓶中,定容后,加入 2.5 mL 的乙酰丙酮溶液,摇匀,在 60 °C 恒温水浴锅中加热 30 min,取出后冷却至室温,用 10 mm 比色皿(以水为参比)在分光光度上于 412 nm 波长处测试吸光度。同时在相同条件下测得空白样的吸光度。

将试样的吸光度减去空白样的吸光度,在标准工作曲线上查到相应的甲醛质量。

如果试样溶液中甲醛含量超过标准曲线的线性范围,需重新蒸馏试样,并适当稀释后再进行测试。

7.1.4 结果的表示

游离甲醛含量以质量分数计,按式(2)计算:

$$\omega = \frac{m}{m'} f \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- ω ——游离甲醛的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- m ——从标准工作曲线上查到的甲醛质量,单位为微克(μg);
- m' ——样品的质量,单位为克(g);
- f ——稀释因子。

7.1.5 检出限

本方法检出限为 20 mg/kg。

7.2 液相色谱法

7.2.1 试剂和仪器配置

7.2.1.1 衍生化试剂

称取 0.25 g 2,4-二硝基苯肼,加 300 mL 乙腈溶解后再加 200 mL 水定容到 500 mL 容量瓶中。

7.2.1.2 流动相

无水甲醇：蒸馏水＝65：35(体积比)。

7.2.1.3 10%乙酸溶液

移取 10 mL 乙酸加水溶于 100 mL 容量瓶中。

7.2.1.4 自动进样器

与液相色谱仪适配的自动进样器。

7.2.1.5 紫外检测器

与液相色谱仪适配的紫外检测器。

7.2.1.6 液相色谱柱

C18 柱, C5 μm , 4.6 mm \times 250 mm 或相当者。

7.2.2 标准工作曲线的绘制

取数个 100 mL(具塞刻度管)容量瓶, 分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 甲醛标准稀释液, 再加入 10 mL 衍生化试剂和 1 mL 10%的乙酸溶液, 摇匀。在 80 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅中加热 10 min, 取出后冷却到室温。定容至 100 mL, 在液相色谱柱温度 30 $^{\circ}\text{C}$, 波长 355 nm, 流速 0.6 mL/min 的条件下测定, 进样量为 20 μL 。标准品色谱图参见附录 A。

以具塞刻度管中的甲醛(mL)为横坐标, 相应的甲醛质量(μg)为纵坐标, 绘制标准工作曲线。

7.2.3 游离甲醛含量的测试



称取搅拌均匀后的试样 2 g(精确至 1 mg), 置于 50 mL 的容量瓶中, 用水摇匀, 稀释至刻度。再用移液管移取 10 mL 容量瓶中的试样水溶液, 置于已经预先加入 10 mL 水的蒸馏瓶中, 在馏分接收器中预先加入适量的水, 要求浸没馏分出口, 馏分接收器的外部用冷水浴冷却, 加热蒸馏, 使试样蒸至剩余目测约 1 mL~3 mL 样品溶液, 不可蒸干, 且整个蒸馏过程不可过快, 保持在 30 min 以上, 取下馏分接收器, 用水稀释至刻度, 待测。

将馏分接收器中的样品移入 100 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 衍生化试剂和 1 mL 10%的乙酸溶液, 摇匀, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅中加热 10 min, 取出后冷却至室温, 定容至 100 mL, 在液相色谱柱温度 30 $^{\circ}\text{C}$, 波长 355 nm, 流速 0.6 mL/min 的条件下测定。

如果试样溶液中甲醛含量超过标准曲线的线性范围, 需重新蒸馏试样, 并适当稀释后再进行测试。

7.2.4 结果的表示

用 7.2.3 测得的 2,4-二硝基苯腙的峰面积, 通过标准工作曲线查出甲醛质量浓度, 用微克每毫升表示, 游离甲醛含量按式(3)计算:

$$\omega = \frac{c \times 50}{m'} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- ω ——游离甲醛的含量, 单位为毫克每千克(mg/kg);
- c ——从标准工作曲线上查到的甲醛质量浓度, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- 50 ——稀释倍数与单位换算的系数;

m' ——样品的质量,单位为克(g)。

7.2.5 测试方法检出限

本方法检出限为 5 mg/kg。

7.3 仲裁法

仲裁法以液相色谱法为准。

8 精密度

在同一实验室内,由同一个操作者使用相同的设备,按相同的测试方法,并在短期时间内对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算数平均值的 10%。



附 录 A
(资料性附录)
标准品色谱图

2,4-二硝基苯胺的液相色谱保留时间以及色谱图见图 A.1。

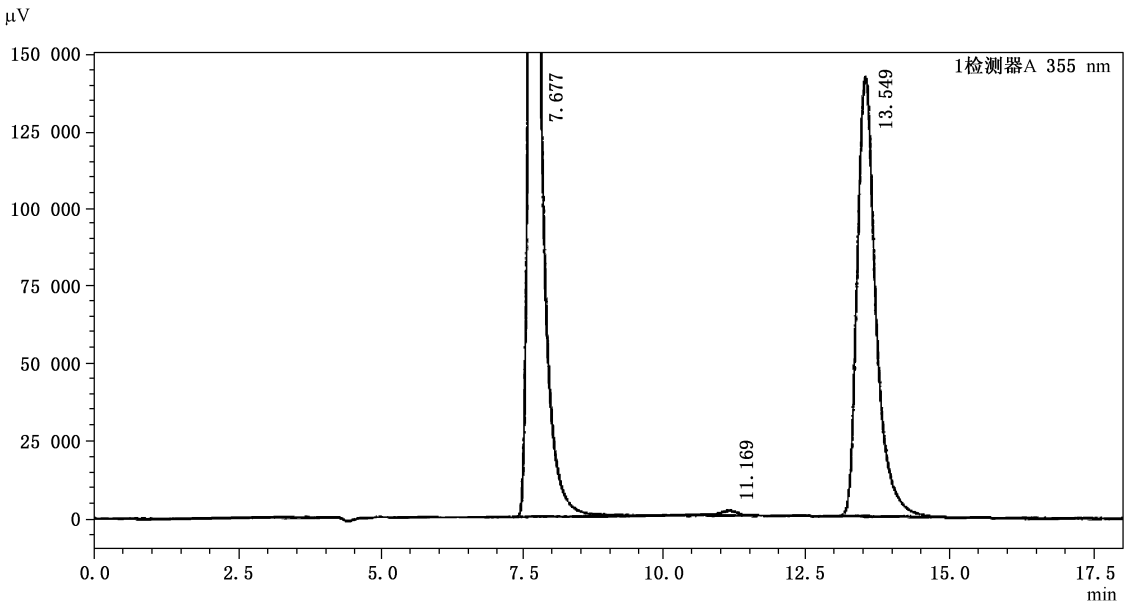


图 A.1 2,4-二硝基苯胺的液相色谱保留时间以及色谱图