

ICS 71.100.01; 87.060.10

G 55

备案号: 54407—2016

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4963.3—2016

涂料印花色浆产品中有害物质的测定 第3部分：甲醛的测定

Determination of the content of harmful substances
in pigment printing paste products
Part 3: Determination of formaldehyde

2016-04-05 发布

2016-09-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

HG/T 4963《涂料印花色浆产品中有害物质的测定》分为3个部分：

——第1部分：23种有害芳香胺的测定 气相色谱-质谱法；

——第2部分：4-氨基偶氮苯的测定 气相色谱-质谱法；

——第3部分：甲醛的测定。

本部分为HG/T 4963的第3部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国染料标准化技术委员会（SAC/TC134）归口。

本部分起草单位：上海油墨泗联化工有限公司、江苏丽王科技有限公司、沈阳化工研究院有限公司、国家染料质量监督检验中心。

本部分主要起草人：蒲爱军、陈仕强、张晓明、姬兰琴。

涂料印花色浆产品中有害物质的测定

第 3 部分：甲醛的测定

警告——使用本部分的人员应有实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本部分规定了涂料印花色浆产品中游离甲醛含量的测定方法。

本部分适用于涂料印花色浆产品中微量游离甲醛（包括水解后释放的游离甲醛）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 2912.1—2009 纺织品 甲醛的测定 第 1 部分：游离和水解的甲醛（水萃取法）

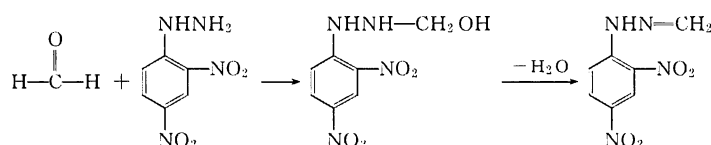
GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 原理

样品中的甲醛可以与衍生化试剂 2,4-二硝基苯肼反应，生成具有紫外吸收的 2,4-二硝基苯腙。用高效液相色谱法在 353 nm 下用紫外检测器或二极管阵列检测器检测，对照标准工作曲线，计算出样品中甲醛的含量。

反应方程式：



4 试验方法

4.1 一般规定

除非另有规定，仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中 4.3.3 修约值比较法进行。

4.2 试剂和材料

4.2.1 乙腈：色谱纯。

4.2.2 2,4-二硝基苯肼（DNPH）。

4.2.3 甲醛溶液：浓度约为 37 %（质量分数）。

HG/T 4963. 3—2016**4.2.4 甲醛标准储备溶液。**

移取 2.5 mL 甲醛溶液至棕色容量瓶中，用水稀释至 1 L（浓度约为 1 000 $\mu\text{g/mL}$ ），并按照 GB/T 2912.1—2009 附录 B 碘量法进行标定。甲醛标准储备溶液需常温避光保存，有效期 4 周。

4.2.5 甲醛标准工作溶液。

吸取 0.25 mL 甲醛标准储备溶液于已加入约 100 mL 水的 250 mL 容量瓶中，定容至刻度，得到浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的甲醛标准工作溶液。

4.2.6 衍生化试剂：2 g/L。

称取 0.2 g 2,4-二硝基苯肼，溶于 100 mL 乙腈中。

4.3 仪器和设备**4.3.1 液相色谱仪。**

4.3.2 输液泵：流量范围 0.1 mL/min~5.0 mL/min，在此范围内其流量稳定性为 $\pm 1\%$ 。

4.3.3 检测器：多波长紫外分光检测器，或具有同等性能的紫外分光检测器。

4.3.4 色谱柱：长为 150 mm、内径为 4.6 mm 的不锈钢柱，固定相为 ODS C_{18} ，粒径 5 μm 。

4.3.5 色谱工作站或积分仪。

4.3.6 超声波发生器。

4.3.7 微量注射器或自动进样器。

4.3.8 聚酰胺滤膜（尼龙膜）：孔径为 0.45 μm 。

4.4 色谱分析条件

4.4.1 流动相：乙腈：水（体积比）=65：35。

4.4.2 波长：353 nm。

4.4.3 流量：1.0 mL/min。

4.4.4 柱温：室温。

4.4.5 进样量：20 μL 。

可根据仪器设备不同，选择最佳分析条件。流动相应摇匀后用超声波发生器进行脱气。

4.5 溶液制备**4.5.1 标准曲线溶液制备**

在 10 mL 棕色容量瓶中分别加入 0.1 mL、0.2 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL 浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的甲醛标准工作溶液（换算至试样中的甲醛含量为 5 mg/kg~200 mg/kg，以试验时的稀释比例为准），然后各加入 1.0 mL 衍生化试剂，用乙腈+水（50+50）溶液定容至刻度。于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下衍生 30 min，取出，冷却至室温，用聚酰胺滤膜（尼龙膜）过滤，备用。

4.5.2 试样溶液的制备

称取 1 g（精确到 0.000 1 g）试样到 100 mL 容量瓶中，加入水稀释定容，盖上塞子，振荡混匀。此溶液为试样储备溶液。

移取 2 mL 试样储备溶液于 10 mL 棕色容量瓶中，然后加入 1.0 mL 衍生化试剂，用乙腈+水（50+50）溶液定容至刻度，摇匀。于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下衍生 30 min，取出，冷却至室温，用聚酰胺滤膜（尼龙膜）过滤。此溶液为试样工作溶液。以水代替试样储备溶液，用同样方法配制试样空白溶液。

4.6 测定步骤

待仪器运行稳定后，按本部分 4.4 的色谱分析条件对标准曲线溶液和试样工作溶液进行测定。用

保留时间定性，使用色谱峰面积外标法定量。以浓度为横坐标、2,4-二硝基苯肼的峰面积为纵坐标，制作标准工作曲线。本标准适用的甲醛检测范围为 5 mg/kg~200 mg/kg，若试样中的甲醛含量超出检测范围，可减少试液的取样量，调整稀释倍数进行分析。待最后一个组分流完完毕（见图 1），进行结果处理。

4.7 结果计算

试样中甲醛含量以 w 计，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，按公式（1）计算：

$$w = \frac{(c - c_0)(V_1/V_2)V_3}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- c ——由标准工作曲线读出的甲醛的浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- c_0 ——由标准工作曲线读出的试样空白溶液的浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- V_1 ——试样储备溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V_2 ——移取试样储备溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- V_3 ——试样工作溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- m ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

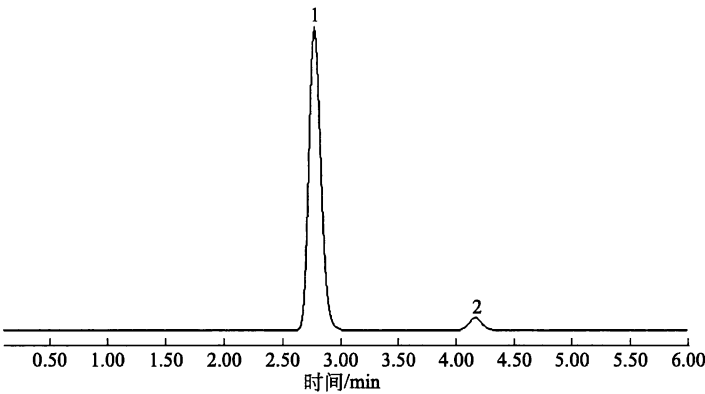
计算结果保留到小数点后 1 位。

4.8 允许差

甲醛含量两次平行测定结果的绝对差值应不大于测定结果算术平均值的 10 %，取其算术平均值作为测定结果。

4.9 色谱图

甲醛衍生物的高效液相色谱图见图 1。



说明：
1——2,4-二硝基苯肼；
2——2,4-二硝基苯酚。

图 1 甲醛衍生物的高效液相色谱图

5 最小定量限、回收率和精密度

5.1 最小定量限

本方法的最小定量限为 5.0 mg/kg，低于此限度时检测结果为未检出。

HG/T 4963. 3—2016

5.2 回收率

采用标准加入法，在 5 mg/kg~200 mg/kg 的浓度范围内将不同量的标准甲醛溶液加入到不含甲醛的样品中，再按照本部分进行溶液制备和测定。测得甲醛的回收率在 90 %~110 %之间。

5.3 精密度

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短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术平均值的 10 %。

6 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

- a) 试样描述；
 - b) 使用的标准；
 - c) 试验结果；
 - d) 偏离标准的差异；
 - e) 试验日期。
-