

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2554—2010

进出口建筑用胶中游离甲醛含量的测定

Determination of free formaldehyde in adhesives used in building for
import and export

2010-05-27 发布

2010-12-01 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

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：中华人民共和国厦门出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：赖莺、蔡延平、王鸿辉、董清木、黄长春、黄宗平、陈和秀、郑丽纯、兰海。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

进出口建筑用胶中游离甲醛含量的测定

1 范围

本标准的方法一规定了进出口建筑用胶中游离甲醛的高效液相色谱测定方法,方法二规定了进出口建筑用胶中游离甲醛的气相色谱测定方法。

本标准适用于进出口建筑用胶中游离甲醛的测定。

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 18583—2008 室内装饰装修材料 胶粘剂中有害物质限量

3 方法一 高效液相色谱法

3.1 原理

试样用水超声提取游离甲醛,提取液与 2,4-二硝基苯肼在 60 °C 下发生衍生反应,生成稳定的 2,4-二硝基苯腙,过滤后,采用高效液相色谱仪检测。根据其保留时间定性,外标法定量。

3.2 试剂与材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为去离子水或相当纯度的水。

3.2.1 乙腈:色谱纯。

3.2.2 2,4-二硝基苯肼(DNPH):分析纯,使用前用乙腈重结晶 3 次,以除去其中存在的甲醛-DNPH 杂质。

3.2.3 0.3%二硝基苯肼溶液:称取 0.75 g 2,4-二硝基苯肼(3.2.2)于 250 mL 容量瓶中,用乙腈溶解并定容至刻度。

3.2.4 甲醛标准溶液(1 mg/mL):市售,或按 GB 18583—2008 附录 A 进行标定后使用。

3.2.5 甲醛标准储备液:准确移取 2 mL 甲醛标准溶液(3.2.4)于 200 mL 容量瓶中,配成浓度为 10 μg/mL 的甲醛标准溶液,此溶液放置 0 °C~4 °C 冰箱中可保存一周。

3.2.6 甲醛标准工作溶液系列:分别移取 0、0.25 mL、0.50 mL、1.25 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 的甲醛储备液(3.2.5)至 8 个 25 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,配成浓度分别为 0、0.10 μg/mL、0.20 μg/mL、0.50 μg/mL、1.0 μg/mL、2.0 μg/mL、4.0 μg/mL、8.0 μg/mL 的甲醛标准工作溶液系列。

3.3 仪器与设备

3.3.1 高效液相色谱仪,配紫外-可见检测器。

3.3.2 超声波清洗器(≥220 W)。

3.3.3 漩涡混合器。

3.3.4 离心机:4 000 r/min。

3.3.5 电子天平:精确至 0.1 mg。

3.3.6 有机过滤膜:0.45 μm。

3.4 分析步骤

3.4.1 提取

称取经混匀后的样品约 1 g(精确到 0.000 2 g),置于 25 mL 具塞比色管中,用水稀释至刻度。在漩

涡混合器上混匀后,超声波萃取 30 min,将提取液转移至 25 mL 具塞离心管中,以 4 000 r/min 的速度离心 8 min,取上清液衍生。

3.4.2 衍生

准确移取 5.00 mL 上清液于 10 mL 具塞比色管中,依次加入 2.50 mL 0.3% 二硝基苯肼溶液 (3.2.3) 和 2.50 mL 乙腈,塞紧塞子,混匀后在 60 °C 水浴中加热 45 min,然后用流水快速冷却比色管至室温。衍生液经 0.45 μm 有机滤膜过滤后待测。

3.4.3 测定

3.4.3.1 高效液相色谱参考条件

由于测试结果取决于所用仪器,因此不可能给出色谱分析的普遍参数。采用下列参数已被证明对测试是合适的:

- a) 色谱柱: C18 柱, 250 mm × 4.6 mm, 5 μm, 或相当者;
- b) 流动相: 水 + 乙腈 (40 + 60, 体积比);
- c) 流速: 1.0 mL/min;
- d) 柱温: 35 °C;
- e) 检测波长: 350 nm;
- f) 进样量: 10 μL。

3.4.3.2 标准工作曲线绘制

甲醛标准工作溶液系列 (3.2.6) 按 3.4.2 步骤衍生。衍生液经 0.45 μm 有机滤膜过滤后,根据 3.4.3.1 仪器条件进行测定,以色谱峰的峰面积为纵坐标,与其对应的浓度为横坐标作图,绘制标准工作曲线。标准溶液衍生物的色谱图参见附录 A 中图 A.1。

3.4.3.3 样品的测定

样品衍生液根据 3.4.3.1 仪器条件进行测定,记录色谱峰的保留时间和峰面积。根据被测组分衍生物的保留时间定性,根据峰面积定量。被测组分含量高的试样可适当稀释后进行测定。

3.5 结果计算

按式(1)计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \cdot V}{m} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X——试样中甲醛含量,单位为微克每克(μg/g);

c——样液中甲醛的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

c₀——空白液中甲醛的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

V——样液定容体积,单位为毫升(mL);

m——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。

3.6 测定低限和精密度

3.6.1 测定低限

本方法对甲醛的测定低限(LOQ)为 0.6 μg/g。

3.6.2 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

4 方法二 气相色谱-电子捕获检测器法

4.1 原理

试样用水超声提取游离甲醛,提取液与 2,4-二硝基苯肼在 60 °C 下发生衍生反应,生成稳定的 2,4-

二硝基苯肼,用正己烷萃取衍生物,离心分层后,取上层溶液用 $0.45\ \mu\text{m}$ 有机滤膜过滤,滤液采用气相色谱-电子捕获检测器法检测。根据其保留时间定性,外标法定量。

4.2 试剂与材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为去离子水或相当纯度的水。

4.2.1 乙腈:色谱纯。

4.2.2 正己烷:色谱纯。

4.2.3 2,4-二硝基苯肼(DNPH):分析纯,使用前用乙腈重结晶3次,以除去其中存在的甲醛-DNPH杂质。

4.2.4 0.3%二硝基苯肼溶液:称取 $0.75\ \text{g}$ 2,4-二硝基苯肼(4.2.3)于 $250\ \text{mL}$ 容量瓶中,用乙腈溶解并定容至刻度。

4.2.5 甲醛标准溶液($1\ \text{mg/mL}$):市售,或按 GB 18583—2008 附录 A 进行标定后使用。

4.2.6 甲醛标准储备液:准确移取 $2\ \text{mL}$ 甲醛标准溶液(4.2.5)于 $200\ \text{mL}$ 容量瓶中,配成浓度为 $10\ \mu\text{g/mL}$ 的甲醛标准溶液,此溶液放置 $0\ ^\circ\text{C}\sim 4\ ^\circ\text{C}$ 冰箱中可保存一周。

4.2.7 甲醛标准工作溶液系列:分别移取 $0, 0.25, 0.50, 1.25, 2.50, 5.00, 10.00, 20.00\ \text{mL}$ 的甲醛标准储备液(4.2.6)至8个 $25\ \text{mL}$ 容量瓶中,用水稀释至刻度,配成浓度分别为 $0, 0.10, 0.20, 0.50, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0\ \mu\text{g/mL}$ 的甲醛标准工作溶液系列。

4.3 仪器与设备

4.3.1 气相色谱仪,带电子捕获检测器。

4.3.2 超声波清洗器($\geq 220\ \text{W}$)。

4.3.3 漩涡混合器。

4.3.4 离心机: $4\ 000\ \text{r/min}$ 。

4.3.5 电子天平:精确至 $0.1\ \text{mg}$ 。

4.3.6 有机过滤膜: $0.45\ \mu\text{m}$ 。

4.4 分析步骤

4.4.1 提取

称取经混匀后的样品约 $1\ \text{g}$ (精确到 $0.0002\ \text{g}$),置于 $25\ \text{mL}$ 具塞比色管,用水稀释至刻度。在漩涡混合器上混匀后,超声波萃取 $30\ \text{min}$,转移至 $25\ \text{mL}$ 具塞离心管,以 $4\ 000\ \text{r/min}$ 的速度离心 $8\ \text{min}$,取上清液衍生。

4.4.2 衍生

准确移取 $5.00\ \text{mL}$ 上清液于 $10\ \text{mL}$ 具塞比色管中,依次加入 $2.50\ \text{mL}$ 0.3% 二硝基苯肼溶液(4.2.4)、 $2.50\ \text{mL}$ 乙腈,塞紧塞子,混匀后在 $60\ ^\circ\text{C}$ 水浴中加热 $45\ \text{min}$,然后用流水快速冷却比色管至室温。

准确移取 $5.00\ \text{mL}$ 衍生液,加入 $5.00\ \text{mL}$ 正己烷,剧烈振荡 $1\ \text{min}$,静置分层,以 $4\ 000\ \text{r/min}$ 的速度离心 $5\ \text{min}$ 。取上层正己烷萃取液过 $0.45\ \mu\text{m}$ 有机滤膜,滤液待测。

4.4.3 测定

4.4.3.1 气相色谱参考条件

由于测试结果取决于所用仪器,因此不可能给出色谱分析的普遍参数。采用下列参数已被证明对测试是合适的:

- 色谱柱:DB-XLB $15\ \text{m}\times 0.25\ \text{mm}\times 0.1\ \mu\text{m}$ 毛细管柱或相当者;
- 程序升温:初始温度 $160\ ^\circ\text{C}$,保持 $0.1\ \text{min}$, $10\ ^\circ\text{C/min}$ 升至 $240\ ^\circ\text{C}$,保持 $5\ \text{min}$;
- 进样口温度: $250\ ^\circ\text{C}$;
- ECD 检测器温度: $280\ ^\circ\text{C}$;

- e) 载气: N₂(纯度>99.999%), 流速 1.0 mL/min;
- f) 尾吹气: N₂(纯度>99.999%), 流速 40.0 mL/min;
- g) 进样量: 1 μL;
- h) 进样方式: 分流进样, 分流比 50 : 1。

4.4.3.2 标准工作曲线绘制

甲醛标准工作溶液系列(4.2.7)按 4.4.2 步骤衍生、萃取。正己烷萃取液经 0.45 μm 有机滤膜过滤后, 根据 4.4.3.1 仪器测定条件进行测定, 以色谱峰的峰面积为纵坐标, 与其对应的浓度为横坐标作图, 绘制标准工作曲线。标准溶液衍生物萃取液的典型色谱图参见附录 B 中图 B.1。

4.4.3.3 色谱测定

衍生物萃取液根据 4.4.3.1 仪器测定条件进行测定, 记录色谱峰的保留时间和峰面积。根据被测组分衍生物的保留时间定性, 根据峰面积定量。被测组分含量高的试样可适当稀释后进行测定。

4.5 结果计算

按式(2)计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \cdot V}{m} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- X——试样中甲醛含量, 单位为微克每克(μg/g);
- c——样液中甲醛的浓度, 单位为微克每毫升(μg/mL);
- c₀——空白液中甲醛的浓度, 单位为微克每毫升(μg/mL);
- V——样液定容体积, 单位为毫升(mL);
- m——试样的质量, 单位为(g)。

计算结果保留两位有效数字。

4.6 测定低限和精密度

4.6.1 测定低限

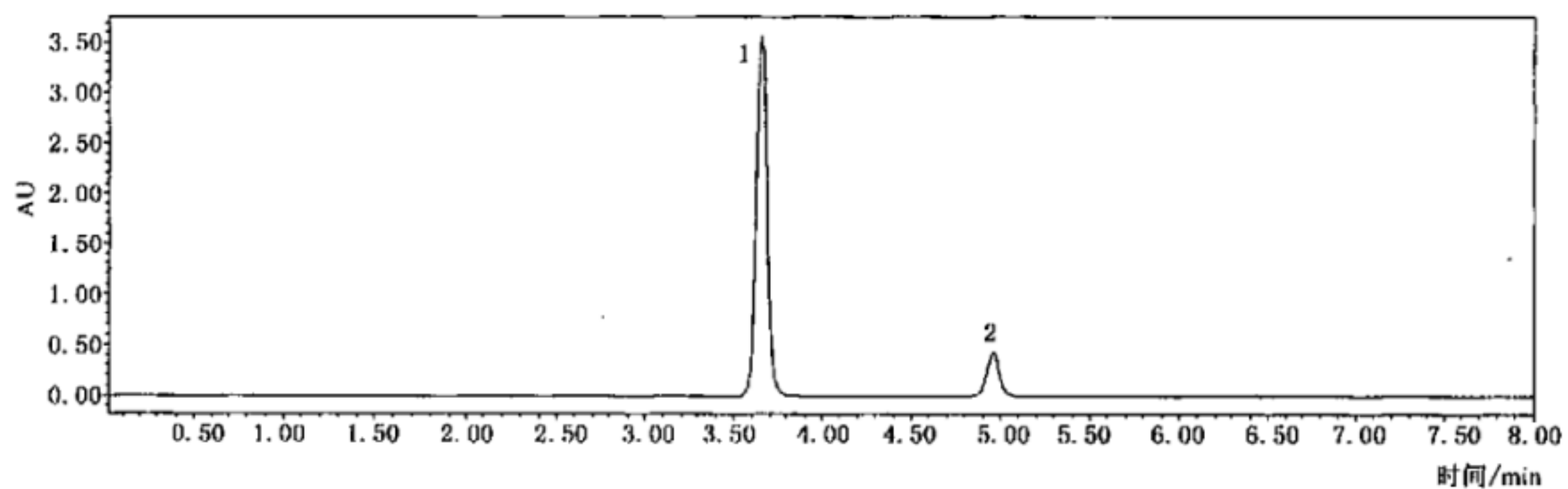
本方法对甲醛的测定低限(LOQ)为 0.16 μg/g。

4.6.2 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

附录 A
(资料性附录)

标准甲醛衍生物的高效液相色谱图



1——2,4-二硝基苯肼;
2——2,4-二硝基苯腙。

图 A.1 标准甲醛衍生物的高效液相色谱图

附录 B
(资料性附录)
标准甲醛衍生物的气相色谱图

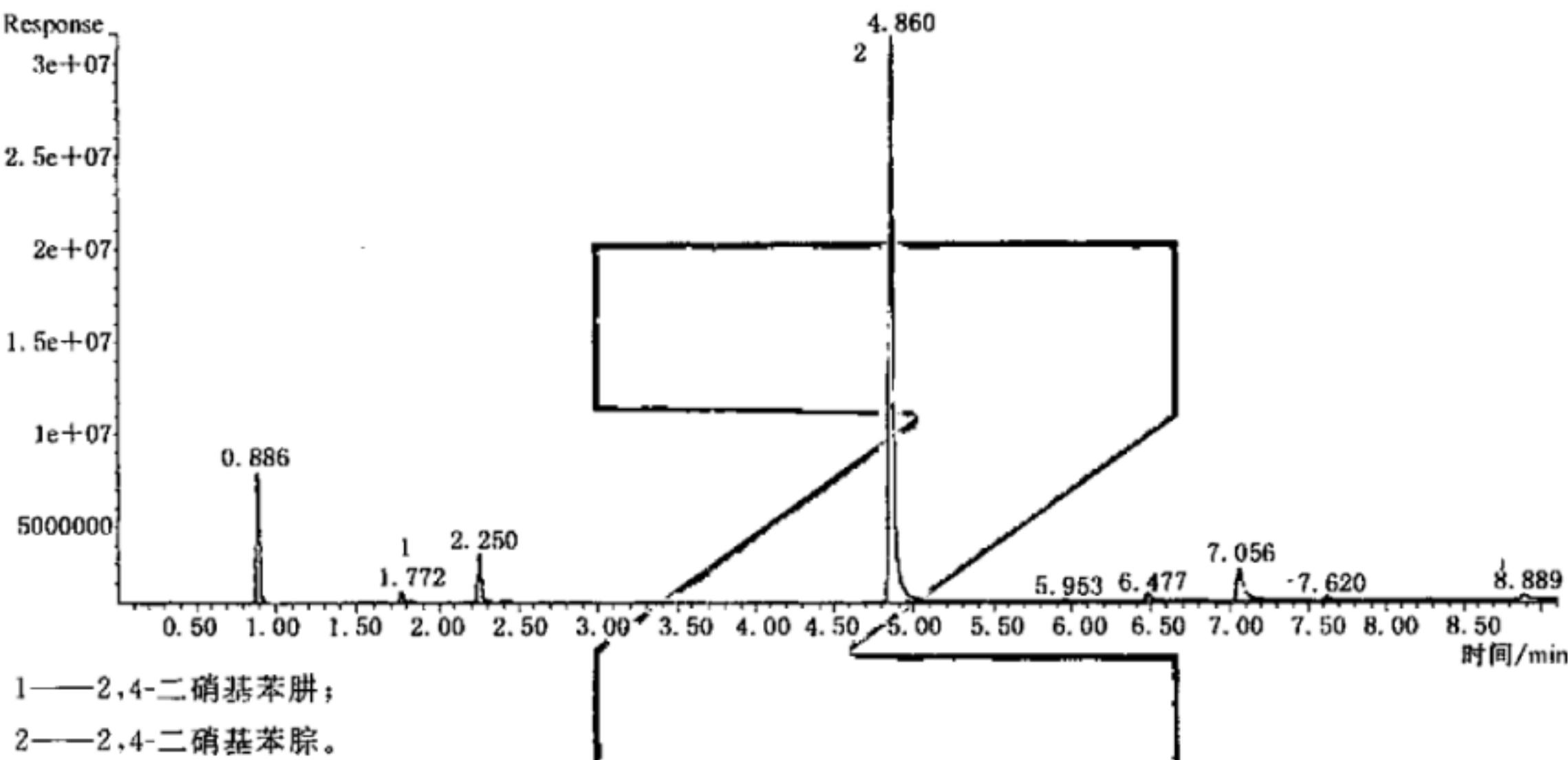
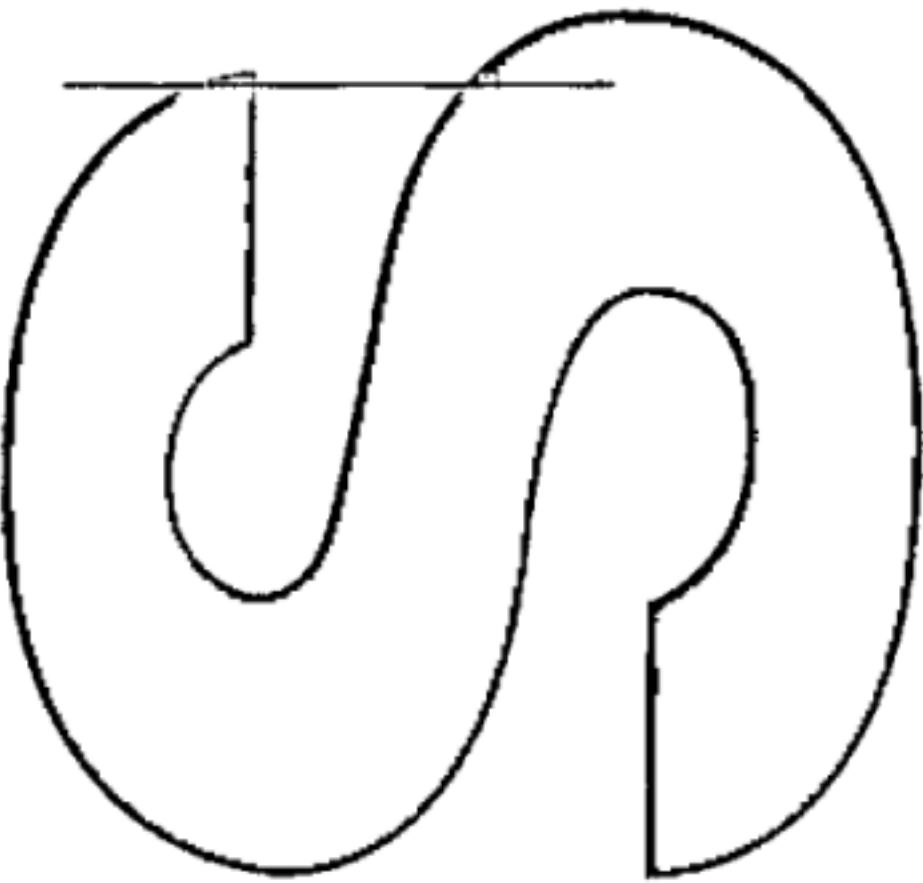


图 B.1 标准甲醛衍生物的气相色谱图



中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
进出口建筑用胶中游离甲醛含量的测定
SN/T 2554—2010

*

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
2010年10月第一版 2010年10月第一次印刷
印数 1—1 600

*

书号: 155066·2-21127 定价 16.00 元



SN/T 2554-2010