

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4670—2016

进出口纺织品 乙二醛、甲醛、戊二醛 的测定 高效液相色谱法

Textiles for import and export—Determination of glyoxal, formaldehyde and
glutaraldehyde—High performance liquid chromatography

2016-12-12 发布

2017-07-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

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：中华人民共和国四川出入境检验检疫局、中华人民共和国河北出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：俞凌云、吴孟茹、董伟、刘苏锐、金晶、苟圆、庞晓红、赵素敏。

进出口纺织品 乙二醛、甲醛、戊二醛 的测定 高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了纺织品中游离和水解乙二醛、甲醛和戊二醛含量测定的高效液相色谱法(HPLC)。本标准适用于各种纺织材料及其产品中游离和水解乙二醛、甲醛和戊二醛含量测定。

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

3 原理

试样经水提取,提取液中醛类化合物在酸性条件下与2,4-二硝基苯肼衍生为相应的2,4-二硝基苯腙,反相液相色谱柱分离,配有二级阵列管检测器或紫外检测器高效液相色谱仪测定,外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯,所用水为符合GB/T 6682规定的一级水。

4.1 乙腈:色谱纯。

4.2 冰醋酸。

4.3 2,4-二硝基苯肼(DNPH)

4.4 2,4-二硝基苯肼溶液:称取0.07 g 2,4-二硝基苯肼(4.3)于100 mL烧杯中,加入约80 mL乙腈和0.5 mL冰醋酸,搅拌至二硝基苯肼完全溶解,立即转移至100 mL棕色容量瓶中以乙腈定容至刻度,摇匀。

4.5 甲醛标准水溶液:浓度为1 000 mg/L。

4.6 乙二醛标准水溶液:浓度为1 000 mg/L。

4.7 戊二醛标准水溶液:浓度为1 000 mg/L。

4.8 混合标准溶液:水为溶剂,分别吸取甲醛标准水溶液(4.5),乙二醛标准水溶液(4.6)和戊二醛标准水溶液(4.7)各10 mL于100 mL容量瓶,定容至100 mL,配制成浓度100 mg/L三种醛的混合标准溶液。

4.9 混合标准工作溶液:水为稀释溶剂,将三种醛的混合标准溶液(4.8)逐级稀释,配制浓度分别为0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、4.0 mg/L、5.0 mg/L的标准工作溶液。标准工作溶液现配现用。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱仪(HPLC):带二极管阵列检测器(DAD)或紫外检测器(UVD)。

- 5.2 涡旋混合器。可控温的超声波水浴。
- 5.3 恒温振荡器： $(40\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 和 $(60\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.4 分析天平：最小分度值，0.1 mg。
- 5.5 有机相滤膜：孔径 $0.45\ \mu\text{m}$
- 5.6 容量瓶：100 mL。
- 5.7 具塞比色管：10 mL。
- 5.8 移液管：5 mL。
- 5.9 具塞三角烧瓶：150 mL。
- 5.10 玻璃砂芯漏斗。

6 分析步骤

6.1 试样

6.1.1 基本要求

样品应采用铝膜或其他无有机物释放的材料密封包装，样品包装拆除后，应尽快制备测试试样测定。

6.1.2 试样的制备

在样品中心部分或样品去边 5 cm 剪取两块试样，其质量不少于 10 g 全部剪碎至 $5\ \text{mm}\times 5\ \text{mm}$ 以下，密封于广口瓶中待测。

6.2 醛类化合物的提取

准确称取 1.0 g 试样(6.1.2)(精确至 0.1 mg)，置于 150 mL 三角烧瓶(5.9)中，加 80 mL 水，具塞，放入 $(40\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器(5.3)中辅助提取 $(60\pm 5)\text{min}$ ，砂芯漏斗(5.10)过滤，并以少量水洗涤三角烧瓶和漏斗上试样，滤液合并于 100 mL 容量瓶中，以水定容至刻度、摇匀，作为提取液待用。

6.3 醛类化合物衍生化

6.3.1 标准工作溶液的衍生化

分别依次移取混合标准溶液(4.8)5.0 mL、2,4-二硝基苯肼溶液(4.4)2.0 mL 和水 3.0 mL 于 10 mL 比色管(5.7)中，具塞后在涡旋混匀器(5.2)上混合约 0.5 min，置于 $(60\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器(5.3)中衍生化 $(30\pm 5)\text{min}$ ，立刻冷却至室温，摇匀，作为标准工作溶液衍生化溶液待测。

6.3.2 提取液的衍生化

分别依次移取提取液(6.2)5.0 mL、2,4-二硝基苯肼溶液(4.4)2.0 mL 和水 3.0 mL 于 10 mL 比色管(5.7)中，具塞后在涡旋混匀器(5.2)上混合约 0.5 min，置于 $(60\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器(5.3)中衍生化 $(30\pm 5)\text{min}$ ，立刻冷却至室温，摇匀、吸取适量以 $0.45\ \mu\text{m}$ 有机相滤膜(5.5)滤至色谱瓶中，作为试样提取液衍生化溶液待测。

6.4 测定

6.4.1 液相色谱条件

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不能给出色谱分析的普遍参数。下列参数已被证明对测

试是合适的：

- a) 色谱柱： C_{18} 柱，250 mm×4.6 mm(内径)×5 μ m，或相当者；
- b) 柱温：30 $^{\circ}$ C；
- c) 流动相：乙腈-水，梯度洗脱(表 1)；
- d) 流速：1.0 mL/min；
- e) 检测波长：360 nm；
- f) 进样量：10 μ L。

表 1 HPLC 梯度洗脱程序

时间/min	乙腈/%	水/%
0	60	40
8	80	20
13	60	40

6.4.2 定量、定性分析

按 6.3.1 色谱工作条件，待仪器稳定确认无干扰后，依次测定混合标准工作溶液衍生化溶液、空白溶液衍生化溶液和试样提取液衍生化溶液。以标准工作溶液中乙二醛—2,4-二硝基苯腙、甲醛—2,4-二硝基苯腙的峰面积和戊二醛—2,4-二硝基苯腙及异构体色谱峰面积和为纵坐标，标准工作溶液中乙二醛、甲醛和戊二醛浓度横坐标绘制标准曲线，其线性相关系数 r^2 应大于 0.995。根据保留时间试样提取液衍生化溶液中相应 2,4-二硝基苯腙定性、外标法定量。在上述色谱条件下，乙二醛—2,4-二硝基苯腙、甲醛—2,4-二硝基苯腙和戊二醛—2,4-二硝基苯腙(含异构体)的液相色谱图参见附录 A，紫外吸收光谱图参见附录 B。

6.5 平行试验与空白试验

应进行平行试验与空白试验。

7 结果计算

7.1 提取液中醛类化合物浓度的计算

提取液中醛类化合物浓度按式(1)计算：

$$C_i = \frac{A_i - b_i}{K_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- C_i ——提取液中乙二醛、甲醛或戊二醛的浓度；
- A_i ——乙二醛—2,4-二硝基苯腙、甲醛—2,4-二硝基苯腙的峰面积或戊二醛—2,4-二硝基苯腙及异构体色谱峰面积和；
- K_i ——乙二醛—2,4-二硝基苯腙、甲醛—2,4-二硝基苯腙或戊二醛—2,4-二硝基苯腙标准曲线的斜率；
- b_i ——乙二醛—2,4-二硝基苯腙、甲醛—2,4-二硝基苯腙或戊二醛—2,4-二硝基苯腙标准曲线的截距。

SN/T 4670—2016

7.2 试样中醛类化合物的计算

试样中醛类的含量按式(2)计算,取两次平行测定结果的平均值为测定结果,有效数字保留至小数点后1位。

$$X_i = \frac{(C_i - C_0) \times V}{m} \times f \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_i ——试样中乙二醛、甲醛或戊二醛含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

C_i ——样液中乙二醛、甲醛或戊二醛浓度,单位为毫克每升(mg/L);

C_0 ——空白溶液中乙二醛、甲醛或戊二醛浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——萃取样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

f ——稀释因子。

8 测定低限与定量限

乙二醛、甲醛、戊二醛检出低限和最小定量限分别为 3 mg/kg、10 mg/kg。

9 精密度

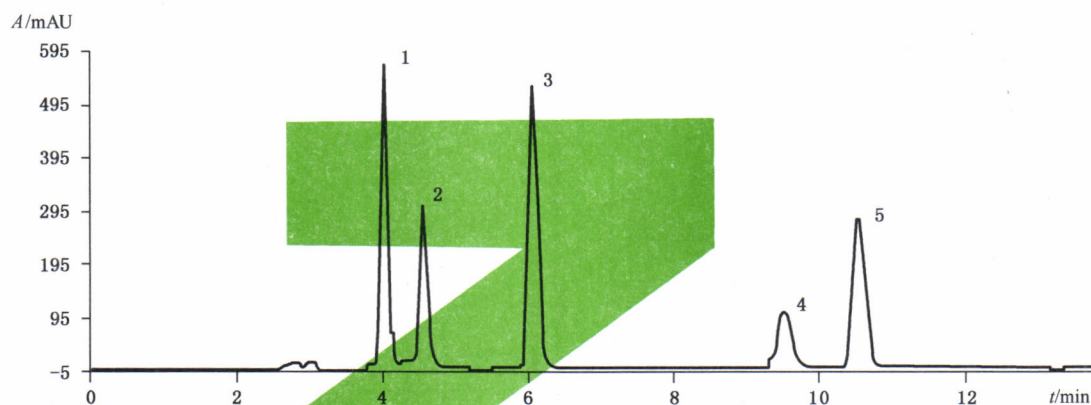
在重复性条件下,两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%;在再现性条件下,两个实验室测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 15%。

附录 A

(资料性附录)

乙二醛、甲醛和戊二醛衍生物液相色谱流出图

乙二醛、甲醛和戊二醛衍生物液相色谱流出图见图 A.1。



说明：

- 1 —— 2,4-二硝基苯肼；
- 2 —— 乙二醛—2,4-二硝基苯腙；
- 3 —— 甲醛—2,4-二硝基苯腙；
- 4 和 5 —— 戊二醛—2,4-二硝基苯腙及异构体。

图 A.1 乙二醛、甲醛和戊二醛标准衍生物的液相色谱流出图

附录 B
(资料性附录)

乙二醛、甲醛和戊二醛衍生物液相色谱紫外吸收光谱图

乙二醛、甲醛和戊二醛衍生物液相色谱紫外吸收光谱图见图 B.1~图 B.3。

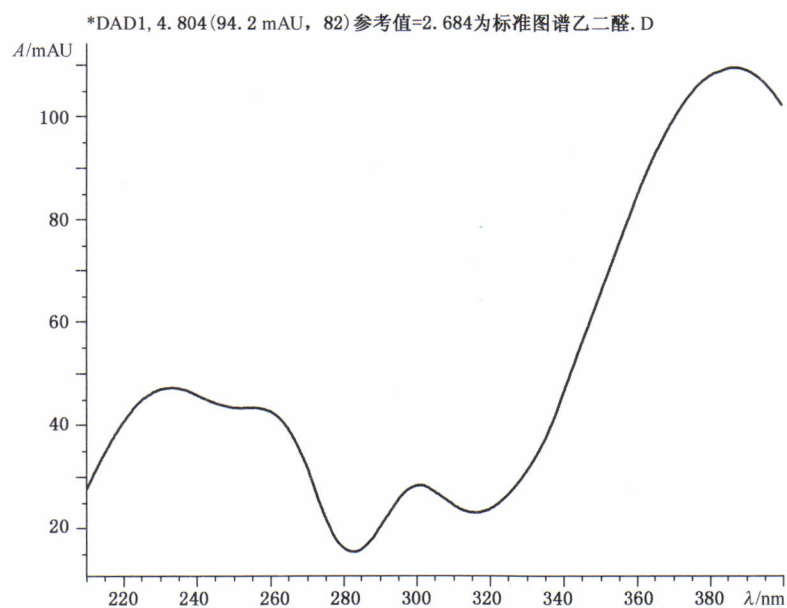


图 B.1 乙二醛衍生物的紫外吸收光谱

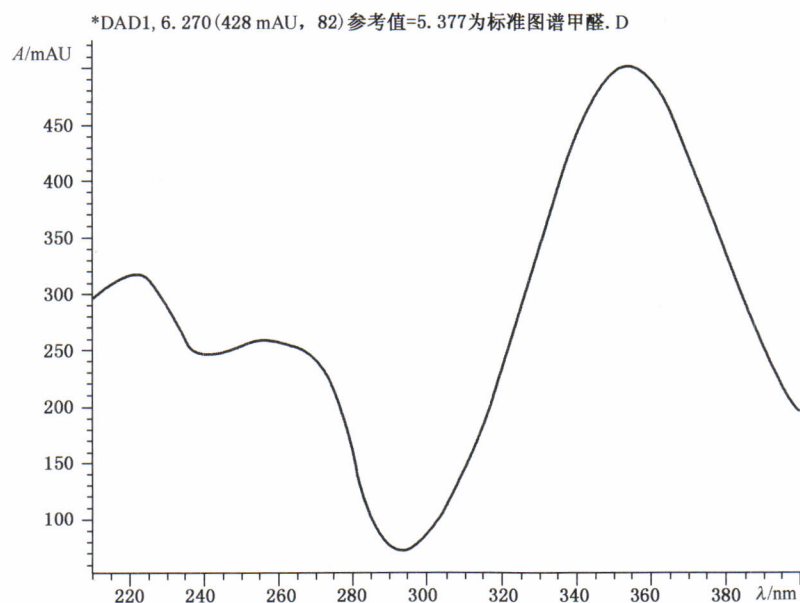


图 B.2 甲醛衍生物的紫外吸收光谱

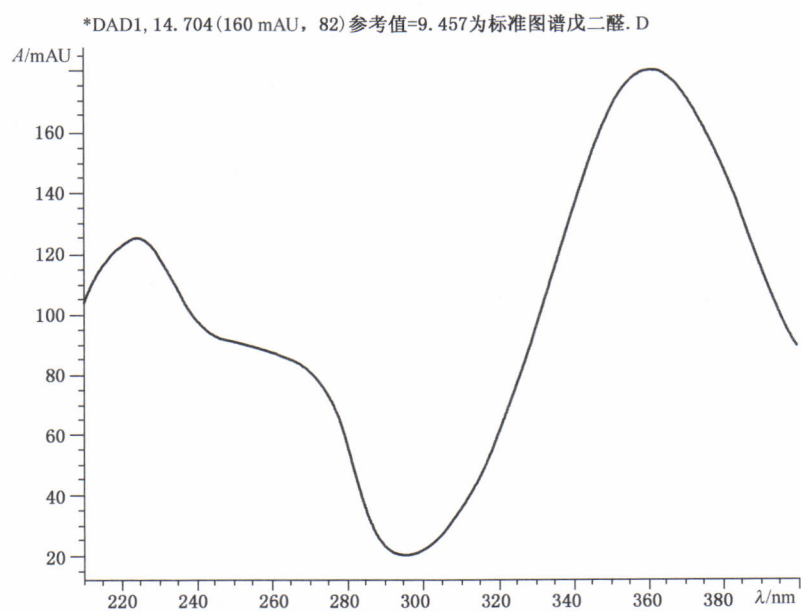


图 B.3 戊二醛衍生物的紫外吸收光谱

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
进出口纺织品 乙二醛、甲醛、戊二醛
的测定 高效液相色谱法

SN/T 4670—2016

*

中国标准出版社出版
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)
总编室:(010)68533533

网址 www.spc.net.cn

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 16 千字
2018年1月第一版 2018年1月第一次印刷
印数 1—500

*

书号: 155066 • 2-32559 定价 16.00 元



SN/T 4670-2016