

doi:10.19677/j.issn.1004-7964.2020.06.008

皮革化学品中游离甲醛含量的测定方法

钱宇锋, 蒋凯, 刘骏

(兄弟科技股份有限公司质量部, 浙江 海宁 314408)

摘要:皮革化学品中游离甲醛含量是影响制革质量主要指标之一。迄今为止,对皮革化学品中游离甲醛含量的测定或者参考皮革中游离甲醛含量检测方法,或者借鉴其它行业标准制定。本方法是参考 GB/T 19941-2005《皮革和毛皮化学试验甲醛含量的测定》为基础,结合实际操作,形成的一个比较完善的检测方法,进一步规范皮革化学品中游离甲醛含量的测定。

关键词:皮革;游离甲醛;测定;标准

中图分类号:TS 57 **文献标志码:**A

Determination of Free Formaldehyde in Leather Chemicals

QIAN Yufeng, JIANG Kai, LIU Jun

(Brother Enterprises Holding Co.,Ltd. Quality Department, Haining 314408, China)

Abstract: The content of free formaldehyde in leather chemicals is one of the main indexes affecting the quality of leather making. So far, the determination of free formaldehyde content in leather chemicals is mainly based on the determination method of free formaldehyde content in leather or the formulation of other industry standards. Based on the determination of formaldehyde content in Leather and Fur Chemical Tests GB/T 19941-2005 and combined with practical operation, a relatively perfect detection method is formed. The formation of a more complete detection method to further standardize the determination of free formaldehyde content in leather chemicals.

Key words: leather; free formaldehyde; determination; standard

1 引言

游离甲醛 (free formaldehyde), 通俗的讲就是在板材、家具、涂料、胶黏剂生产过程中,需要大量的甲醛作为载体,但甲醛在高温的生产线中,大部分的甲醛已经生成了胶,已不再是甲醛,这类已经反应掉的甲醛对人体已经没有危害^[1]。在生产的过程中,有一小部分的甲醛没有参加反应,就变成了游离甲醛。

甲醛为较高毒性的物质, 甲醛中毒对人体健

康的影响主要表现在嗅觉异常、刺激、过敏、肺功能异常、肝功能异常和免疫功能异常等方面,具有强烈的促癌和致癌作用,已经被世界卫生组织确定为致癌和致畸形物质,是公认的变态反应源,也是潜在的强致突变物^[2-4]。

2 实验准备

2.1 方法来源

GB/T 19941-2005《皮革和毛皮化学试验甲醛含量的测定》。

2.2 适用范围

本标准适用于各种皮革化学品中游离甲醛含量的测定,检测限值为 13 mg/kg^[5-6]。

2.3 检测原理

通过液相色谱从其他醛和酮类中分离出萃取

收稿日期:2020-06-27

第一作者简介:钱宇锋(1984-),男,工学学士,工程师,电话:13750732172, E-mail:qa@brother.com.cn。

表1 实验材料
Tab.1 Experimental materials

序号	名称	规格
1	甲醛	分析纯
2	2,4-二硝基苯肼	分析纯
3	乙腈	色谱纯
4	十二烷基磺酸钠	分析纯
5	色谱柱 ODS C18	4.6 mm×250 mm
6	高效液相色谱系统	紫外检测器
7	电子天平	精度 0.1 mg
8	聚酰胺过滤膜及过滤器	0.22 μm 滤膜

液中游离的和溶于水的甲醛,进行测定和定量。在 40 °C 条件下萃取试样,萃取液同二硝基苯肼混合,醛和酮与其反应产生各自的腙,通过反向色谱法分离,在 355 nm 处测定和量化。

2.4 实验材料

按表 1 准备相应的试剂与设备,本规程中所用试剂和水,在未注明其要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级用水。

2.5 溶液配制

1) 甲醛原液的制备

移取 5 mL 分析纯甲醛溶液(37%~40%),置入装有 100 mL 水的 1000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度。取上述甲醛溶液 10 mL 于 250 mL 碘量瓶中,加入 50 mL 碘溶液(0.05 mol/L; 12.68 g/L),混匀,用氢氧化钠溶液(2 mol/L)调至溶液变为黄色为止,在 25 °C 环境中放置 15 min,然后加入 50 mL 硫酸溶液((20%)),摇匀,加入 2 mL 淀粉溶液(1%),用硫代硫酸钠标准溶液(0.1 mol/L)滴定至蓝色消失,平行三次测定,同时做空白。甲醛原液浓度计算见(1)式:

$$CFA=30.08 \times (V_0 - V_1) \times C_1 \times 1/2 \quad (1)$$

式中: CFA——甲醛原液的浓度, mg/10 mL; V_0 ——用于滴定空白溶液消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL; V_1 ——用于滴定样品溶液消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL; 30.08——甲醛的摩尔质量, g/mol; C_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L。

2) 2,4-二硝基苯肼(DNPH)溶液配制

称取 0.3 g DNPH,用浓磷酸(85%)溶解,定容 100 mL。

3) 制备流动相(乙腈水溶液)配制

乙腈与水按 $v(\text{乙腈})/v(\text{水})=6/4$ 混合,摇匀,液相专用抽滤瓶滤膜过滤,超声波脱气 30 min。

4) 制备十二烷基磺酸钠溶液配制

1 g 十二烷基磺酸钠溶于 1000 mL 水中。

3 检测步骤

3.1 准备

1) 湿皮样先置于(40 ± 2)°C 干燥箱中干燥 24 h,使皮样的水分小于 30%;取出样品将皮样用剪刀剪碎,碎样块边长为(3 ± 2)mm。

2) 其它样品直接称样。

3.2 称样

精确称取试样(2.0 ± 0.0001)g 于 100 mL 锥形瓶中。

注:试样/溶液比例不能改变,萃取和分析应当日完成。

3.3 样品萃取

将十二烷基磺酸钠溶液置于水浴锅中恒温至(40 °C ± 2)°C,移取 50 mL 此溶液于盛有样品的锥形瓶中,盖紧塞子,在(40 ± 2)°C 的水浴锅中轻轻震荡锥形瓶(60 ± 2)min(或采用恒温水浴磁力搅拌,调整转速使溶液能搅动即可)。温热的萃取液立即通过真空玻璃纤维过滤器或针筒滤膜过滤至锥形瓶中,密闭在锥形瓶中的滤液被冷却至室温(18~26 °C)。

注:鞣剂样品如不执行 40 °C 水浴萃取操作,则会导致检测结果偏高,应对样品实施水浴萃取 1 h 操作。

3.4 制作标线

1) 甲醛标准溶液(2 μg/mL):将 0.5 mL 已准确知道含量的甲醛原液移入装有 100 mL 蒸馏水的 500 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,震荡摇匀。

注:甲醛标准溶液在 24 h 内适用。

2) 在 6 个 10 mL 容量瓶中分别加入 4 mL 乙腈,然后分别准确加入甲醛标准溶液 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL,立即加入 0.5 mL DNPH 溶液,用水定容,摇匀。

3.5 样品衍生化

1) 将 4 mL 乙腈,5 mL 过滤后的试样萃取液和 0.5 mL DNPH 溶液移入 10 mL 容量瓶中,用水稀

释至刻度,摇匀,放置,衍生化 30~180 min。

2)将上述溶液用过滤膜过滤,滤液进行色谱测定。

注:测得样品溶液的甲醛衍生物峰面积应接近标准曲线中间位置,如果样品溶液峰面积超过标准曲线的峰面积范围,应重新调整移取萃取滤液的体积,将样品溶液浓度稀释至标准曲线浓度范围内。

3.6 上机测试

1)色谱条件:检测波长 355 nm;流动相:乙腈液;流速:1.0 mL/min;柱温:30 ℃;进样体积:20 μL。

2)待仪器基线稳定后开始进标样溶液,再进样品溶液。

3)以 10 mL 中甲醛绝对量(即分别为 1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 μg)为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制甲醛标准曲线,并计算出样品溶液中甲醛的浓度。

注 1:检测完后须对色谱图中衍生剂的色谱峰进行确认,确保加入的衍生剂有剩余,如果在色谱图中基本看不到衍生剂的色谱峰,说明衍生剂的量不够,则需要将萃取液再稀释 10 倍后进行衍生化、上机测定,直到有衍生剂剩余,并且要确保甲醛衍生物色谱峰面积在标线峰面积范围内。

注 2:对已检测过的样品,可按参照原稀释倍数进行检测;对未知样品,应按方法规定操作,如浓度超标线范围,再作稀释处理。

注 3:对检测结果不合格的样品,应增加回收率测试。

4 计算结果

1)样品中甲醛含量按下式(2)计算:

$$X = \frac{C \times F}{E_w} \quad (2)$$

式中: X ——样品中游离甲醛的含量,mg/kg(精确至 0.01 mg/kg); C ——由标准曲线计算得出的样品溶液中甲醛含量,μg/10 mL; F ——稀释倍数(不包含最后衍生化时的 10 mL 稀释倍数); E_w ——试样质量,g。

2)两次平行测定结果的绝对差值:

当甲醛含量 ≤ 100 mg/kg,平均误差 ≤ 20%;当

甲醛含量 > 100 mg/kg,平均误差 ≤ 10%。

5 加标回收率

1)分别移取 2.5 mL 过滤后的萃取液于两个 10 mL 容量瓶中,一个容量瓶中加入适量的甲醛标准溶液,使加入的甲醛标准溶液中甲醛含量与加入的试样溶液中甲醛的含量几乎相等或接近。再在每个容量瓶中加入 4 mL 乙腈和 0.5 mL 2,4-二硝基苯肼溶液,用水稀释至刻度,摇匀。

注:如萃取后的滤液中甲醛浓度较高,可减少移取体积。

2)添加了甲醛标准溶液的样液中的甲醛含量记作 C_{ss} ,未添加甲醛标准溶液的样液中的甲醛含量记作 C_s 。平行测定两次,在实验报告中记录两次平行实验的结果和平均值,按下式(3)计算回收率。

$$RR = \frac{C_{ss} - C_s}{C_{FAI}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: RR ——回收率,%(精确至 0.1%); C_{ss} ——添加了甲醛标准的样品溶液中的甲醛含量,μg/10 mL; C_s ——未添加甲醛标准的样液中的甲醛含量,μg/10 mL; C_{FAI} ——添加的标准溶液的样液中的甲醛含量,μg/10 mL。

3)应通过加标回收率实验来确定实验数据的准确性。

回收率结果应在 80%~120%之间。如回收率不在此范围,应重新对萃取完成的样品重新测试。

参考文献:

- [1] 金栋.甲醛的国内外供需分析及国内发展前景[J].化学工业,2008,2(26):15-22.
- [2] 史小康,林铎瀚.谈谈甲醛对人体的危害及去除方法[J].理论前沿,2014,19(1):16-16.
- [3] 卢行芳.制鞋工业的清洁化技术[J].皮革科学与工程,2019,29(2):40-43.
- [4] 王学川,路维娜,袁绪政,等.室内环境 VOC 的释放行为研究进展和展望[J].皮革科学与工程,2017,27(6):19-23.
- [5] Giovando S.鞣制材料及成品革中甲醛的研究[J].中国皮革,2007,36(1):50-52.
- [6] 刘显奎,韦娜.皮革中甲醛含量测定问题综述[J].中国皮革,2004,33(1):39-41.