

前 言

经各种染整加工(树脂整理、固色处理、涂料印花等)后的织物,在穿着和贮存过程中,在温度和湿度的作用下,会不同程度地释放出甲醛,污染环境,刺激人体,影响健康,许多国家都对织物释放甲醛严格控制。

本标准等效采用 ISO/FDIS 14184-1:1997《纺织品 甲醛的测定 第1部分:游离水解的甲醛(水萃取法)》。

GB/T 2912.2—1998 提供了测定释放甲醛的方法。

本标准除了在甲醛标准溶液的工作曲线浓度范围、样品保存方法、乙酰丙酮试制配制后使用时间等方面与原 GB/T 2912—1982 稍有变化外,还增加了怀疑显色的颜色不是来自于甲醛时,可用双甲酮乙醇溶液进行确认试验的内容。

本标准附录 A 是标准的附录,附录 B 是提示的附录。

本标准自生效之日起,代替 GB/T 2912—1982。

本标准由原中国纺织总会提出。

本标准由全国纺织品标准化技术委员会基础标准分会归口。

本标准起草单位:上海纺织科学研究院。

本标准主要起草人:周静华。

中华人民共和国国家标准

纺织品 甲醛的测定 第1部分： 游离水解的甲醛(水萃取法)

GB/T 2912.1—1998

代替 GB/T 2912—1982

Textiles—Determination of formaldehyde—Part 1:
Free and hydrolized formaldehyde
(Water extraction method)

0 告诫

如若未采取适当的预防措施,本标准中所使用的物质和程序有可能造成对健康的危害。这仅指在技术上的适当性,使用者仍负有在任何阶段的关于健康和安全方面的法律责任。执行本规定的人员必须是合格并有经验者。

1 范围

本标准规定了通过水解作用萃取游离甲醛总量的测定方法。

本标准适用于任何状态的纺织品的试验。此方法适用于游离甲醛含量为 20 mg/kg 到 3 500 mg/kg 之间的纺织品。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 6529—1986 纺织品的调湿和试验用标准大气

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

经过精确称量的试样,在 40℃ 水浴中萃取一定时间,从织物上萃取的甲醛被水吸收,然后萃取液用乙酰丙酮显色,显色液用分光光度计比色测定其甲醛含量。

4 试剂

所有试剂均采用分析纯,所有用水均为 3 级水(GB/T 6682—1992)。

4.1 乙酰丙酮试剂(纳氏试剂)

在 1 000 mL 容量瓶中加入 150 g 乙酸铵,用 800 mL 水溶解,然后加 3 mL 冰乙酸和 2 mL 乙酰丙酮,用水稀释至刻度,用棕色瓶贮存。

注 1: 贮存开始 12 h 颜色逐渐变深,为此,用前必须贮存 12 h,试剂 6 星期内有效。经长时期贮存后其灵敏度会稍起变化,故每星期应画一校正曲线与标准曲线校对为妥。

4.2 甲醛溶液,浓度约 37%(m/V 或 m/m)。

4.3 双甲酮(dimedone)乙醇溶液

国家质量技术监督局 1998-11-26 批准

1999-05-01 实施

1 g 双甲酮(二甲基-二羟基-间苯二酚或 5,5-二甲基-环己二酮)用乙醇溶解并稀释至 100 mL。用前即配。

5 设备

- 5.1 50 mL, 250 mL, 500 mL, 1 000 mL 容量瓶。
- 5.2 250 mL 碘量瓶或带盖三角烧瓶。
- 5.3 1 mL, 5 mL, 10 mL 和 25 mL 单标移液管及 5 mL 刻度移液管。
注 2: 可以使用一种与手工移液管同样精确的自动吸液系统。
- 5.4 10 mL, 50 mL 量筒。
- 5.5 分光光度计(波长 412 nm)。
- 5.6 试管及试管架。
- 5.7 恒温水浴锅, (40±2)℃。
- 5.8 2 号玻璃漏斗式滤器。
- 5.9 天平, 精确至 0.2 mg。

6 甲醛标准溶液的配制和标定

6.1 约 1 500 μg/mL 甲醛原液的制备: 用水稀释 3.8 mL 甲醛溶液(4.2)至 1 L, 用标准方法测甲醛原液浓度(见附录 A)。记录该标准原液的精确浓度, 该原液可贮存四星期, 用以制备标准稀释液。

6.2 稀释

若用 1 g 试验样品和 100 mL 水, 试验样品中对应的甲醛浓度将是标准溶液中精确浓度的 100 倍。

6.2.1 标准溶液(S2)的制备

在容量瓶中将 10 mL 按 6.1 准备的滴定过的标准原液(含甲醛 1.5 mg/mL)用水稀释至 200 mL, 此溶液含甲醛 75 mg/L。

6.2.2 校正溶液的制备

根据标准溶液(S2)制备校正溶液。在 500 mL 容量瓶中用水稀释下列所示溶液中至少 5 种溶液:

- 1 mL S2 至 500 mL, 包含 0.15 μg 甲醛/mL≡15 mg 甲醛/kg 织物
- 2 mL S2 至 500 mL, 包含 0.30 μg 甲醛/mL≡30 mg 甲醛/kg 织物
- 5 mL S2 至 500 mL, 包含 0.75 μg 甲醛/mL≡75 mg 甲醛/kg 织物
- 10 mL S2 至 500 mL, 包含 1.50 μg 甲醛/mL≡150 mg 甲醛/kg 织物
- 15 mL S2 至 500 mL, 包含 2.25 μg 甲醛/mL≡225 mg 甲醛/kg 织物
- 20 mL S2 至 500 mL, 包含 3.00 μg 甲醛/mL≡300 mg 甲醛/kg 织物
- 30 mL S2 至 500 mL, 包含 4.50 μg 甲醛/mL≡450 mg 甲醛/kg 织物
- 40 mL S2 至 500 mL, 包含 6.00 μg 甲醛/mL≡600 mg 甲醛/kg 织物

计算工作曲线 $y=a+bx$, 此曲线用于所有测量数值, 如果试验样品中甲醛含量高于 500 mg/kg, 稀释样品溶液。

注 3: 若要使校正溶液中的甲醛浓度和织物试验溶液中的浓度相同, 须进行双重稀释。如果每千克织物中含有 20 mg 甲醛, 用 100 mL 水萃取 1.00 g 样品溶液中含有 20 μg 甲醛, 以此类推, 则 1 mL 试验溶液中的甲醛含量为 0.2 μg。

7 试样的准备

样品不需调湿, 因为与调湿有关的干度和湿度可影响样品中甲醛的含量, 在测试以前, 把样品贮存进一个容器。

注 4: 可以把样品放入一聚乙烯包装袋里贮藏, 外包铝箔, 其理由是这样贮藏可预防甲醛通过包袋的气孔散发。此外,

如果直接接触,催化剂及其他留在整理过的未清洗织物上的化合物会和铝箔发生反应。

剪碎后的试样 1 g(精确至 10 mg),分别放入 250 mL 带塞子的碘量瓶或三角烧瓶(5.2)中,加 100 mL 水,盖紧盖子,放入(40±2)°C 水浴(60±5) min,每 5 min 摇瓶一次,用过滤器(5.8)过滤至另一碘量瓶中。如果甲醛含量太低,增加试样量至 2.5 g,以确保测试的准确性。

若出现异议,则使用一调湿过的相同样品来计算一个校正系数,用于校正试验中所用试样。

从样品上剪下的试验样品,立即称量,并在调湿(根据 GB 6529)后再次称量,用这些数值计算出校正系数,用于计算样品溶液中使用的试样调湿后的质量。

8 操作程序

8.1 用单标移液管吸取 5 mL 过滤后的样品溶液和 5 mL 标准甲醛溶液放入不同的试管(5.6)中,分别加 5 mL 乙酰丙酮溶液(4.1)摇动。

8.2 首先把试管放在(40±2)°C 水浴中显色(30±5) min,然后取出,常温下放置(30±5) min,用 5 mL 蒸馏水加等体积的乙酰丙酮作空白对照,用 10 mm 的吸收池在分光光度计 412 nm 波长处测定吸光度。

8.3 如预期从织物上萃取的甲醛量超过 500 mg/kg,或试验采用 5:5 比例,计算值超过 500 mg/kg 时,稀释萃取液使之吸光度在工作曲线的范围中(在计算结果时,要考虑稀释因素)。

8.4 考虑到样品溶液的不纯或褪色,取 5 mL 样品溶液放入另一试管,加 5 mL 水(第 4 章)代替乙酰丙酮,用与 8.2 相同的方法处理及测量此溶液的吸光度,用水(第 4 章)作对照。

8.5 做三个平行试验

注意: 将已显现出的黄色暴露于阳光下一段时间会造成褪色,如果显色后,在强烈阳光下试管读数有明显延迟(例如 1 h),则需要采取措施保护试管,比如用不含甲醛的遮盖物遮盖试管。否则若需要延迟读数,颜色可稳定一段时间(至少过夜)。

8.6 如果怀疑吸收不是来自于甲醛而是使用例如有颜色的试剂,用双甲酮进行一次确认试验(8.7)。

注 5: 双甲酮与甲醛反应,将看不到因甲醛反应产生的颜色。

8.7 双甲酮确认试验:取 5 mL 样品溶液入一试管(必要时稀释,见 8.3),加 1 mL 双甲酮乙醇溶液并摇动,把溶液放入(40±2)°C 水浴(10±1) min,加 5 mL 乙酰丙酮试剂摇动,继续放入(40±2)°C 水浴(30±5) min,取出试管室温下放置(30±5) min。测量用相同方法制成的对照溶液的吸光度,对照溶液用水(第 4 章)而不是用样品溶液,来自甲醛在 412 nm 的吸光度将消失。

9 结果的计算和表示方法

各试验样品用式(1)来校正样品吸光度:

$$A = A_s - A_b - (A_d) \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: A——校正吸光度;

A_s ——试验样品中测得的吸光度;

A_b ——空白试剂中测得的吸光度;

A_d ——空白样品中测得的吸光度(仅用于变色或沾污的情况下)。

用校正后的吸光度数值,通过工作曲线查出甲醛含量,用 $\mu\text{g/mL}$ 表示。

用式(2)计算从每一样品中萃取的甲醛量:

$$F = \frac{c \times 100}{m} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: F——从织物样品中萃取的甲醛含量,mg/kg;

c——读自工作曲线上的萃取液中的甲醛浓度,mg/L;

m——试样的质量,g。

计算三次结果的平均值。

10 试验报告

试验报告要包括下列内容：

- a) 本标准号；
- b) 来样日期、试验前的贮存方法及试验日期；
- c) 试验样品的说明和包装方法；
- d) 试验样品的总量和校正系数；
- e) 工作曲线的范围；
- f) 从样品中萃取的甲醛含量,mg/kg；
- g) 指定程序中产生的偏差。

附 录 A
(标准的附录)
甲醛原液的标准化

A1 总则

含量约 1 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的甲醛原液必须精确地标准化,这是为了做一精确的工作曲线用于比色分析中。

A2 原理

一整分量原液与过量的亚硫酸钠反应,用标准酸液在百里酚酞指示下进行反滴定。

A3 设备

- A3.1 10 mL 单标移液管。
A3.2 50 mL 单标移液管。
A3.3 50 mL 滴定管。
A3.4 150 mL 三角烧瓶。

A4 试剂

- A4.1 亚硫酸钠 [$c(\text{Na}_2\text{SO}_3)=1 \text{ mol/L}$]:每升水(第 4 章)溶解 126 g 无水亚硫酸钠。
A4.2 百里酚酞指示剂:10 g 百里酚酞溶解于 1 L 乙醇溶液中。
A4.3 硫酸: $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.01 \text{ mol/L}$ 。

注:可以从化学品供应公司购得或用标准氢氧化钠溶液标定。

A5 操作程序

移取 50 mL 亚硫酸钠(A4.1)入三角烧瓶(A3.4)中,加百里酚酞指示剂(A4.2)2 滴,如需要,加几滴硫酸(A4.3)直至蓝色消失。

移 10 mL 甲醛原液至瓶中(蓝色将再出现),用硫酸(A4.3)滴定至蓝色消失,记录用酸体积。

注

- 1 硫酸溶液的体积约 25 mL。
 - 2 可使用校正 pH 值来代替百里酚酞指示剂,在此情况下,最终点为 $\text{pH}=9.5$ 。
- 上述操作程序重复进行一次。

A6 计算

1 mL 0.01 mol/L 硫酸相当于 0.6 mg 甲醛。

用式(A1)计算原液中甲醛浓度:

$$\text{甲醛浓度}(\mu\text{g}/\text{mL}) = \frac{\text{硫酸用量}(\text{mL}) \times 0.6 \times 1\,000}{\text{甲醛原液用量}(\text{mL})} \dots\dots\dots(\text{A1})$$

计算结果的平均值,并用根据式(A1)得出的浓度绘制用于比色计分析的工作曲线。

附录 B
(提示的附录)
方法精确性参考资料

本标准试验方法是根据一个芬兰方法,其试验的精确度取决于样品的甲醛含量。

甲醛含量,mg/kg	精确度,%
1 000	0.5
100	2.5
20	15
10	80

甲醛的含量低于 20 mg/kg 变化是看不出的。

注: GB/T 2912.1 方法中的校正曲线与用上面提到的结果制成的曲线不同。
