



中华人民共和国国家标准

GB/T 35755—2017

表面活性剂和洗涤剂 甲醛含量的测定

Surfactants and detergents—Determination of formaldehyde contents

2017-12-29 发布

2018-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会(SAC/TC 272)归口。

本标准起草单位：中国日用化学工业研究院[国家洗涤用品质量监督检验中心(太原)]、赞宇科技集团股份有限公司、西安开米股份有限公司、浙江公正检验中心有限公司。

本标准主要起草人：李晓睿、葛赞、姚晨之、高欢泉、夏雄燕、鲍忠定。



表面活性剂和洗涤剂 甲醛含量的测定

1 范围

本标准规定了使用分光光度法和液相色谱法测定表面活性剂和洗涤剂中甲醛含量的方法。

本标准适用于表面活性剂和洗涤剂中甲醛含量的测定。

本标准的分光光度法适用于测定试样中总甲醛(含甲醛释放体)的含量,液相色谱法适用于测定试样中游离甲醛的含量。

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

QB/T 2739—2005 洗涤用品常用试验方法 滴定分析(容量分析)用试验溶液的制备

3 总甲醛(含甲醛释放体)含量测定——分光光度法

3.1 原理

甲醛与乙酰丙酮在乙酸铵存在下反应生成黄色络合物,用分光光度计在波长 410 nm 处测定该络合物吸光度。

3.2 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 的三级水。

3.2.1 冰乙酸。

3.2.2 乙酸铵。

3.2.3 异丙醇。

3.2.4 乙酰丙酮。

3.2.5 乙酰丙酮试剂的配制:溶解 75 g 乙酸铵(3.2.2)于约 200 mL 水中,加入 1.0 mL 乙酰丙酮(3.2.4)和 1.5 mL 冰乙酸(3.2.1),用水稀释至 500 mL 混匀。此试剂应现用现配。

3.2.6 参比试剂的配制:按 3.2.5 制备,但不加乙酰丙酮。

3.3 仪器

常用实验室仪器和以下各项。

3.3.1 分光光度计,波长范围 360 nm~800 nm,配有光径长度为 10 mm 的比色池。

3.3.2 水浴,可控制在 $(60\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 。

3.3.3 分析天平,感量 0.1 mg。

3.3.4 容量瓶:50 mL、100 mL、500 mL。

3.3.5 移液管:1 mL、2 mL、5 mL、10 mL、15 mL。

3.4 程序

3.4.1 甲醛工作溶液

配制浓度约为 18 μg/mL 的甲醛工作溶液,按照附录 A 制备并计算准确浓度;或用甲醛标准物质,按实际使用浓度进行必要稀释。该溶液现用现配。

3.4.2 标准工作曲线

分别移取 0 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL、15.0 mL 一系列甲醛工作溶液(3.4.1)于 50 mL 容量瓶中,在每只容量瓶中补水至 25 mL,再分别加入 15.0 mL 乙酰丙酮试剂(3.2.5)混匀。

将容量瓶置(60±1)℃水浴中反应 10 min 后,取出冷却至室温,用异丙醇(3.2.3)定容,混匀。1.5 h 内用分光光度计以 10 mm 比色池,以水作参比对仪器调零,于波长 410 nm 处测定此系列溶液的吸光度。以吸光度为纵坐标,甲醛含量(每个容量瓶计)为横坐标绘制标准曲线。

使用适当的测量工具或计算软件参考附录 B 的公式计算回归曲线的线性相关系数,要求所得相关系数大于 0.999。该曲线即为标准工作曲线。

3.4.3 样品分析

称取适量样品(准确至 0.001 g)于 100 mL 容量瓶中,可按表 1 指导称样。

表 1 试验份质量的指导

甲醛含量 μg/g	试验份质量 g
1 000	1.0
500	2.5
250	5.0
100	10.0

注:当样品中甲醛含量超过标准工作曲线范围时,增加标准溶液的浓度或将样品稀释或减量测定。

在称有试样的 100 mL 容量瓶中加水至刻度,混匀。移取此溶液 10.0 mL~50 mL 容量瓶中,补水至 25 mL,加入 15.0 mL 乙酰丙酮试剂(3.2.5),混匀。将容量瓶置于(60±1)℃水浴中反应 10 min 后,取出冷却至室温,用异丙醇(3.2.3)定容,混匀。

对于有颜色的试样,为了消除颜色干扰,应使用如下制备的参比溶液(无颜色试样则不必)。

移取另一份此溶液 10.00 mL 到另一容量瓶中,补水至 25 mL,加入 15.0 mL 参比试剂(3.2.6),混匀后操作同试样的制备。

同时以水作参比对仪器调零,按 3.4.2 程序中“加入 15.0 mL 乙酰丙酮试剂……”于 1.5 h 内测定吸光度(有参比液的试样,应求出净吸光度)。从标准曲线查得相应的甲醛的量(μg)。

3.5 结果计算

样品中总甲醛含量 X_1 以微克/克(μg/g)表示,按式(1)计算。

$$X_1 = \frac{w}{m} \times 10$$

.....(1)

式中:

w ——标准曲线上读取的甲醛量,单位为微克(μg);

m ——试样质量,单位为克(g)。

3.6 重复性

对同一样品同时进行二次测定或同一分析人员用同一仪器快速进行两次测定所得结果之差应不超过其平均值的 2.5%,以大于以上所规定偏差的情况不超过 5%为前提。

称取 1 g 样品试验时,该方法的检出限为 0.7 $\mu\text{g/g}$,最低定量检出限为 3 $\mu\text{g/g}$ 。

4 游离甲醛的含量测定-液相色谱法

4.1 原理

以 pH=2.1 的磷酸与磷酸氢二钠缓冲溶液为流动相, C_{18} 硅胶键合相柱,柱后衍生配合紫外检测器或二极管阵列检测器,在波长 410 nm 处检测产品中甲醛。

4.2 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 的三级水。

4.2.1 磷酸。

4.2.2 十二水磷酸氢二钠。

4.2.3 乙酰丙酮。

4.2.4 乙酸铵。

4.2.5 冰乙酸。

4.3 仪器

常用实验室仪器和以下各项。

4.3.1 液相色谱仪:带有数据处理系统,配备紫外检测器或者二极管阵列检测器。

4.3.2 液相色谱柱: C_{18} 硅胶键合液相色谱柱, 250 mm $\times$ 4.6 mm(内径),固定相粒径 5 μm ,或相当者,适用 pH 范围为 1~8。

4.3.3 柱后衍生装置。

4.3.4 微量注射器, 25 μL 。

4.3.5 分析天平,感量 0.1 mg。

4.3.6 用于流动相脱气的超声波装置。

4.3.7 带真空泵的抽滤装置,滤膜 0.45 μm 。

4.3.8 容量瓶: 25 mL、100 mL。

4.3.9 移液管: 1 mL、2 mL、5 mL、10 mL、15 mL。

4.4 程序

4.4.1 参考色谱条件

色谱条件的选择取决于所用的仪器,可对下面所给出的条件进行一定的更改,以便为测定甲醛提供合适的检测条件:

- a) 流动相:配制 0.006 mol/L 磷酸氢二钠(4.2.2)缓冲溶液,称取十二水磷酸氢二钠 2.15 g(精确至 0.001 g)于 100 mL 烧杯中,去离子水溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶定溶,用磷酸(4.2.1)调至 pH 为 2.1,经超声波装置(4.3.6)脱气后使用;
- b) 衍生剂:在 1 000 mL 容量瓶中溶解 62.5 g 乙酸铵(4.2.4), 7.5 mL 冰乙酸(4.2.5)和 5 mL 乙酰

丙酮(4.2.3),用水稀释至刻度,此溶液现配现用;

- c) 流动相流速:0.8 mL/min;
- d) 衍生剂流速:0.2 mL/min;
- e) 柱后反应器体积:200 μ L;
- f) 柱后反应温度:80 $^{\circ}$ C;
- g) 检测波长:410 nm;
- h) 进样量:20 μ L。

4.4.2 甲醛工作溶液

配制浓度约为 18 μ g/mL 的甲醛工作溶液,按照附录 A 制备并计算准确浓度;或甲醛标准物质,按实际使用浓度进行必要稀释。该溶液现用现配。

4.4.3 标准工作曲线

分别移取 1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL、15.0 mL 甲醛工作溶液于 5 个 25 mL 容量瓶中,用流动相稀释至刻度,摇匀,即为标准溶液。该标准溶液随用随配,不能贮存。

用 0.45 μ m 滤膜过滤上述标准溶液后,分别进行色谱分析(4.4.1)。以甲醛浓度对色谱峰面积作标准曲线,使用适当的测量工具或计算软件参考附录 B 的公式计算回归曲线的线性相关系数,要求所得相关系数大于 0.999。该曲线即为标准工作曲线。

4.4.4 样品分析

按表 1 建议称取适量样品(准确至 0.001 g)于 100 mL 容量瓶中,用流动相稀释至 100 mL。用 0.45 μ m 滤膜过滤后,色谱测定。

4.4.5 结果计算

游离甲醛含量 X_2 以微克每克(μ g/g)表示,按式(2)计算。

$$X_2 = \frac{c \times V}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c ——标准曲线上读取的甲醛浓度,单位为微克每毫升(μ g/mL);

V ——试样定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g)。

4.4.6 重复性

对同一样品同时进行二次测定或同一分析人员用同一仪器快速进行两次测定所得结果之差应不超过其平均值的 2.5%,以大于以上所规定偏差的情况不超过 5%为前提。

称取 1 g 样品试验时,该方法的检出限为 0.6 μ g/g,最低定量检出限为 2.5 μ g/g。

附 录 A
(规范性附录)
甲醛工作溶液的制备

A.1 原理

利用硫代硫酸钠滴定碘确定甲醛含量。

A.2 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 的三级水。

- A.2.1 甲醛,37%~40%。
- A.2.2 碘标准溶液, $c(1/2 I_2)=0.1\text{ mol/L}$,按 QB/T 2739—2005 中 4.19 配制。
- A.2.3 氢氧化钠,1.0 mol/L 溶液。
- A.2.4 盐酸,1.0 mol/L 溶液。
- A.2.5 硫代硫酸钠标准溶液, $c(\text{NaS}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}$,按 QB/T 2739—2005 中 4.12 配制。
- A.2.6 淀粉指示液,10 g/L,现用现配。

A.3 仪器

- A.3.1 容量瓶,1 000 mL。
- A.3.2 碘量瓶,250 mL。
- A.3.3 酸式滴定管,50 mL。
- A.3.4 移液管:1 mL、10 mL、25 mL。

A.4 操作步骤

A.4.1 甲醛储备液的配制与标定

称取 37%~40%甲醛(A.2.1)约 5 g(称准至 0.001 g)定量转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容并混匀,此溶液在冰箱中可保存两个月。

储备液中所含甲醛(HCHO)准确浓度按下法标定:

移取上述甲醛储备液 10.0 mL~250 mL 碘量瓶中,加入 25.0 mL 碘标准溶液(A.2.2),加 10 mL 氢氧化钠溶液(A.2.3),加塞混匀、水封于暗处放置 15 min,加入 11 mL 盐酸(A.2.4)水封并摇匀于暗处放置 15 min,然后用硫代硫酸钠标准溶液(A.2.5)滴定过量碘,溶液呈草绿色时,加入 1 mL 淀粉指示剂(A.2.6),继续用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液蓝色刚好褪去。记录消耗硫代硫酸钠的体积。

注:1 mL 的 0.100 0 mol/L 碘标准溶液相当于 1.5 mg 的甲醛。

甲醛储备液浓度 X 以 mg/mL 表示,按式(A.1)计算:

$$X=(c_1\times V_1-c_2\times V_2)\times 1.5\cdots\cdots(A.1)$$

式中:

- c_1 ——碘标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 ——碘标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_2 —— 硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 —— 消耗硫代硫酸钠的体积,单位为毫升(mL)。

A.4.2 甲醛工作溶液制备

移取 5.00 mL 的上述甲醛储备液至 500 mL 容量瓶中,用水定容,混匀,即为甲醛工作溶液。
1.0 mL 此溶液约含 18 μg 甲醛。

甲醛工作溶液的浓度 Y 以 $\mu\text{g/mL}$ 表示,按式(A.2)计算:

$$Y = \left(\frac{25.00 \times c_1}{0.1000} - \frac{V \times c_2}{0.1000} \right) \times 1.5 \quad \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中:

c_1 —— 碘标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_2 —— 硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V —— 消耗硫代硫酸钠的体积,单位为毫升(mL)。



附 录 B
(资料性附录)
一元线性回归方程的求法

一组测试结果见表 B.1。

表 B.1 一组测试结果

测试次数	1	2	...	i	...	n
测试变量 x	x_1	x_2	...	x_i	...	x_n
测试结果 y	y_1	y_2	...	y_i	...	y_n

根据表 B.1 采用一元线性回归,又称“最小二乘法”可以拟合得到式(B.1)的线性方程。

$y = ax + b$ (B.1)

式中:
 a ——常数项,直线方程的斜率,按式(B.2)计算获得;
 b ——常数项,直线方程的截距,按式(B.3)计算获得。

$$a = \frac{\sum x_i y_i - \frac{1}{n} (\sum x_i) (\sum y_i)}{\sum x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum x_i)^2} = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) (y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$
 (B.2)

式中:
 x_i ——第 i 次试验的测试变量;
 y_i ——对应于第 i 次试验的测试结果;
 n ——试验的测定总次数;
 $\bar{x}$ —— n 次试验的测试变量算术平均值;

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$$

$\bar{y}$ —— n 次试验的测试结果算术平均值。

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum y_i$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$
 (B.3)

拟合线性方程的相关系数 γ 按式(B.4)计算:

$$\gamma = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$
 (B.4)