



中华人民共和国国家标准

GB/T 34683—2017

水性涂料中甲醛含量的测定 高效液相色谱法

Determination of formaldehyde content in water-borne coatings—
High performance liquid chromatographic method

2017-11-01 发布

2018-05-01 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。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会(SAC/TC 5)归口。

本标准起草单位：中海油常州涂料化工研究院有限公司、陶氏化学(中国)投资有限公司、广州擎天材料科技有限公司、立邦涂料(中国)有限公司、巴斯夫(中国)有限公司、三棵树涂料股份有限公司、广州嘉宝莉科技材料有限公司、中华制漆(深圳)有限公司、上海市涂料研究所有限公司、广东科迪新材料科技有限公司、佛山市顺德区巴德富实业有限公司、合众(佛山)化工有限公司、浙江志强涂料有限公司、上海建科检验有限公司、广州标格达实验室仪器用品有限公司、黑龙江省质量监督检测研究院、东莞市大兴化工有限公司、福州金博建材有限公司。

本标准主要起草人：唐佳瑜、南璇、张捷、黄宁、顾剑勇、董庆晨、彭永森、叶彩平、王智、佟晓芳、裴蓓、陆明、孙立德、刘凤娟、姚东生、许钧强、屈道军、胡晓珍、王崇武、段传喜、谢剑锐、李广东。

水性涂料中甲醛含量的测定 高效液相色谱法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了采用高效液相色谱法测定水性涂料中甲醛含量的测试原理、试剂或材料、仪器设备、样品、试验步骤、试验数据处理、检出限和精密度。

本标准适用于水性涂料中甲醛含量的测定。水性涂料用原材料中甲醛含量的测定也可参考本方法。

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 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

GB/T 23993—2009 水性涂料中甲醛含量的测定 乙酰丙酮分光光度法

3 原理

以乙腈作为萃取溶剂,用超声提取和离心分离相结合的方法萃取试样中甲醛。萃取液与2,4-二硝基苯肼在酸性条件下衍生化形成2,4-二硝基苯腙,采用高效液相色谱法或能满足精度要求的现行有效的方法(如液相色谱-质谱法、液相色谱-串联质谱法等)进行检测。根据标准工作曲线,计算试样中甲醛的含量。

4 试剂或材料

除非另有规定,在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂和符合GB/T 6682—2008要求的一级水。

4.1 乙腈:HPLC级。

4.2 磷酸:含量大于或等于85%(质量分数)。

4.3 衍生化试剂:称取约1g(以干物质计)2,4-二硝基苯肼置于100 mL棕色容量瓶(见5.5)中,用磷酸(见4.2)稀释至刻度,摇匀。此溶液不稳定,应现配现用。

注:2,4-二硝基苯肼可通过使用乙腈含量为25%(质量分数)的水溶液重结晶的方法进一步提纯。

4.4 甲醛溶液:含量约37%(质量分数)。

4.5 甲醛标准储备溶液(甲醛含量约 1 g/L):用分度吸量管(见 5.6)移取 2.8 mL 甲醛溶液(见 4.4),置于 1 000 mL 容量瓶(见 5.5)中,用水稀释至刻度,混合均匀。按 GB/T 23993—2009 中规定的方法标定其准确浓度。甲醛标准储备溶液在 4 ℃ 以下避光保存,有效期 3 个月。

注:也可直接使用已知浓度的有证甲醛溶液标准物质。

4.6 甲醛标准溶液(甲醛含量约 10 mg/L):用单标线吸量管(见 5.7)移取 1.0 mL 甲醛标准储备溶液(见 4.5),置于 100 mL 容量瓶(见 5.5)中,用乙腈(见 4.1)稀释至刻度,混合均匀。此溶液不稳定,应现配现用。

5 仪器设备

5.1 高效液相色谱仪:配有紫外检测器(UVD)或二极管阵列检测器(DAD)。

5.2 分析天平:精度 1 mg。

5.3 超声波提取仪。

5.4 高速离心机:转速 5 000 r/min~20 000 r/min,运行时腔体温度不超过 40 ℃,配有 10 mL 或其他规格离心管。

5.5 容量瓶:10 mL、25 mL、100 mL、1 000 mL。

5.6 分度吸量管:容量 1 mL、5 mL、10 mL,GB/T 12807 A 级。

注:也可使用精度满足要求的其他移液设备,如活塞式移液枪等。

5.7 单标线吸量管:容量 1 mL、2 mL、5 mL、10 mL,GB/T 12808 A 级。

注:也可使用精度满足要求的其他移液设备,如活塞式移液枪等。

5.8 有机相微孔滤膜:孔径 0.22 μm。

6 样品

按 GB/T 3186 的规定取样,也可按商定方法取样,取样量根据检验需要确定。

7 试验步骤

7.1 平行试验

平行做两份试验。

7.2 样品前处理

7.2.1 萃取

称取约 2.5 g 试样(精确到 1 mg)于 25 mL 容量瓶(见 5.5)中,记录试样质量 m ,用乙腈(见 4.1)稀释至刻度,充分振摇使试样得到最大程度分散,制成试样溶液,记录定容体积 V 。用超声波提取仪(见 5.3)超声提取 10 min 后,用分度吸量管(见 5.6)移取上述溶液约 7 mL 于离心管中(也可根据实际情况调整进行离心的溶液体积),在离心机腔体温度不超过 40 ℃ 的条件下离心 20 min~30 min,至上层出现清液 A。

注:如离心效果不佳,不能有效分层,可适当增大转速或增加离心时间。

7.2.2 衍生化

用分度吸量管(见 5.6)分别移取 4.0 mL 清液 A(见 7.2.1)、4.0 mL 水、0.4 mL 衍生化试剂(见 4.3),

于 10 mL 离心管中混合均匀(清液 A、水、衍生化试剂的用量以及衍生化使用的容器可根据实际情况进行调整,但参与衍生化反应的清液 A、水、衍生化试剂的体积比应保持 1:1:0.1),密闭管盖,在(25±5)℃环境中避光放置 24 h 进行衍生化。用 0.22 μm 有机相微孔滤膜(见 5.8)过滤,保留滤液 A,用于高效液相色谱分析。

注:若衍生化后产生不溶物,可通过离心获得上层清液。

7.3 空白试验

不加试样,重复 7.2 步骤,进行高效液相色谱分析。每批样品(少于 20 个)或每 20 个样品应做一个空白试验。

7.4 色谱条件

根据所用高效液相色谱仪的性能及试样的实际情况选择最佳的测试条件。

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,列于附录 A 中 A.1 的参数已被证明对测试是合适的。

应在试验报告中注明色谱分析所采用的检测器类型。

7.5 绘制标准工作曲线

7.5.1 配制甲醛标准工作溶液

用分度吸量管(见 5.6)或单标线吸量管(见 5.7)分别移取 0 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 甲醛标准溶液(见 4.6)于 10 mL 容量瓶(见 5.5)中,用乙腈(见 4.1)稀释至刻度,混合均匀,配制成甲醛标准工作溶液。

注:可根据所使用的仪器及试样的情况调整甲醛标准工作溶液的浓度范围。

7.5.2 衍生化

用分度吸量管(见 5.6)分别移取 4.0 mL 甲醛标准工作溶液(见 7.5.1)、4.0 mL 水、0.4 mL 衍生化试剂(见 4.3),于 10 mL 离心管中混合均匀(甲醛标准工作溶液、水、衍生化试剂的用量以及衍生化使用的容器可根据实际情况进行调整,但参与衍生化反应的甲醛标准工作溶液、水、衍生化试剂的体积比应保持 1:1:0.1),密闭管盖,在(25±5)℃环境中避光放置 24 h 进行衍生化。用 0.22 μm 有机相微孔滤膜(见 5.8)过滤,保留滤液 B,用于高效液相色谱分析。

7.5.3 绘制工作曲线

按 7.4 的色谱条件测定滤液 B(见 7.5.2),重复进样两次,两次测量的峰面积相对偏差应≤5%,取两次测量的峰面积的平均值。以甲醛标准工作溶液浓度为横坐标,2,4-二硝基苯胺的峰面积(扣除不加标工作溶液中 2,4-二硝基苯胺的峰面积)为纵坐标,绘制标准工作曲线。标准工作曲线的线性相关系数 R^2 应大于 0.99,否则应重新绘制新的标准工作曲线。甲醛标准工作溶液衍生液的色谱图参见 A.2。

7.6 样品测定

按 7.4 的色谱条件测定滤液 A(见 7.2.2)。由保留时间定性,以 2,4-二硝基苯胺的峰面积(扣除空白试验中 2,4-二硝基苯胺的峰面积)定量,通过标准工作曲线得出甲醛浓度 c 。

若试样溶液中甲醛浓度超过标准工作曲线的浓度范围,则应对样品前处理时称取的试样量进行适当调整后重新测定。

8 试验数据处理

试样中甲醛(HCHO)的含量以甲醛的质量分数 X 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)计算:

$$X = \frac{c \times V}{m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c —— 由标准工作曲线得出的试样溶液中甲醛浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V —— 试样溶液的定容体积的数值,单位为毫升(mL);

m —— 试样质量的数值,单位为克(g)。

计算两次平行试验测试结果的平均值,以平均值报出结果。当测定值小于 100 mg/kg 时,结果表示到小数点后一位;当测定值大于或等于 100 mg/kg 且小于 1 000 mg/kg 时,以整数数值报出结果;当测定值大于或等于 1 000 mg/kg 时,以三位有效数字乘以幂次方报出结果。

9 检出限

本测试方法的检出限为 1.5 mg/kg。

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下,当测试结果不大于 5 mg/kg 时,两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.5 mg/kg;当测试结果大于 5 mg/kg 且不大于 30 mg/kg 时,两次独立测试结果的绝对差值不大于 2.0 mg/kg;当测试结果大于 30 mg/kg 时,两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 5%。

10.2 再现性

在再现性条件下,当测试结果不大于 5 mg/kg 时,两次独立测试结果的绝对差值不大于 1.0 mg/kg;当测试结果大于 5 mg/kg 且不大于 30 mg/kg 时,两次独立测试结果的绝对差值不大于 4.0 mg/kg;当测试结果大于 30 mg/kg 时,两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10%。

附录 A
(资料性附录)
高效液相色谱法测定条件

A.1 色谱条件

- A.1.1 色谱柱:C18 反相柱,5.0 μm ,4.6 mm $\times$ 150 mm,或相当者。
A.1.2 柱温:25 $^{\circ}\text{C}$ 。
A.1.3 流速:1.0 mL/min。
A.1.4 进样量:20 μL 。
A.1.5 检测波长:355 nm。
A.1.6 流动相:流动相 A:乙腈(见 4.1),含 0.1%磷酸(见 4.2);流动相 B:水,含 0.1%磷酸(见 4.2)。
A.1.7 梯度淋洗程序:见表 A.1。

表 A.1 梯度淋洗程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	55	45
20	55	45
21	100	0
26	100	0
27	55	45
32	55	45

A.2 色谱图

甲醛标准工作溶液衍生液的色谱图如图 A.1 所示。

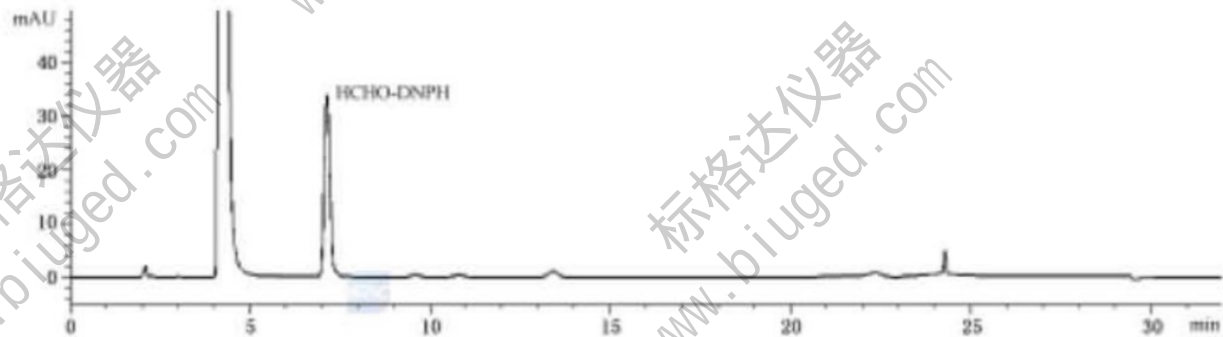


图 A.1 甲醛标准工作溶液衍生液的色谱图