

## 纺织品中甲醛限量标准及测定方法

甲醛作为纤维素纤维树脂整理的常用交联剂，广泛应用于纯纺或混纺产品(包括部分真丝产品)，从而赋予纺织品防缩、抗皱、免烫和易去污等功能。但是，甲醛含量超标的纺织品在穿着或使用过程中，部分未交联的或水解产生的游离甲醛会释放出来，对人体健康造成损害。一般来说，甲醛含量较高的衣物有以下四类：一是经过防皱处理的纯棉织物；二是目前较为流行的胸前有涂料印花的T恤；三是衣物有衬布部分；四是黑色、深蓝色等颜色较深的涤纶织物。

### 一、甲醛含量的限定

纺织品中甲醛含量问题日益引起业界及社会的广泛关注，同时也成为“绿色贸易壁垒”的重要内容，各国的法规或标准均对甲醛含量做了严格的限定。

1. 我国于2003年1月1日起实施强制性标准GB 18401—2001《纺织品甲醛含量的限定》。

GB18401—2001《纺织品甲醛含量的限定》对纺织品(包括面料和辅料)中所含的甲醛进行了严格的限制，与目前国际通行的实际控制标准基本一致。我国纺织品甲醛含量的限定值是根据产品最终用途而定的，其规定见表。

我国纺织品甲醛含量限定值

纺织品类型 甲醛含量(mg / kg)≤ 纺织品类型 甲醛含量(mg / kg)≤

婴幼儿类 20 非直接接触皮肤类 200

直接接触皮肤类 75 室内装饰类 300

其中：婴幼儿类包括尿布、尿裤、内衣、围嘴儿、睡衣、手套、袜子、中衣、外衣、帽子和床上用品；直接接触皮肤类包括文胸、腹带、针织内衣、衬衫、裤子、裙子、睡衣、袜子、床单和被罩；非直接接触皮肤类包括毛衫、外衣、裙子和裤子；室内装饰类包括桌布、窗帘、沙发罩、床罩和墙布。

### 2. 日本相关法规和标准中甲醛含量的限定值

日本的相关法规和标准中对甲醛含量的限定如表所示。

日本纺织品甲醛含量限定值

规 则 纺织品类型 甲醛含量(mg / kg)≤

日本通产省根据日本第112号法令(1973)颁布的《关于日用品中有害物质含量法规 与皮肤直接接触的服装 75

与皮肤直接接触较少的服装(如衬衫) 300

外衣 1000

2岁以下婴幼儿服装 20

日本厚生省34号令(1974)《关于日用品中有害物质含量法规的实施规则》 婴儿用品 (A—Ao)值 0.05

其他产品 75

日本纺织品检查协会标准 2周岁内婴幼儿 (A—Ao)值 0.05

内衣 75

男女衬衣 300

男女便裤及裙子 1000

注 A—Ao(吸光度)是指日本标准甲醛数值，规定大于0.05为不合格；小于或等于0.05为合格。

### 3. 其他与生态纺织品有关的国际法规及标准

国际上常见的一些生态纺织品相关法规与标准如表所示。

常见生态纺织品国际通行法规

国家限定甲醛含量的相关规则 甲醛含量的限定内容及标

欧盟国家 Oeko Tex 标准 100 : 2000 家具布、窗帘布、桌布、不接触皮肤的衣服: 300mg / kg

床垫、接触皮肤的衣服: 75mg / kg

床单、婴幼儿纺织品: 20mg / kg

法国 官方公报 97 / 0141 / F 不与皮肤直接接触的产品: 400mg / kg

与皮肤直接接触的产品: 200mg / kg

36 个月以下婴幼儿的用品: 20mg / kg

德国 1984 年德国联邦健康总署提出的“甲醛含量报告”

报告中指出含量高于 300mg / kg 就会导致过敏反应

英国 甲醛检测方法标准 织物中的游离甲醛大于 700mg / kg 时, 皮肤长时间接触会引起皮肤刺激; 释放甲醛大于 1000mg / kg 时, 将造成场所空气中甲醛过浓

荷兰 2000 年 7 月 1 日起生效的甲醛含量相关规定

禁止含过量甲醛(120mg / kg)的商品进出口

该规定适用于一切服装及有可能与人体皮肤接触的非服装类纺织品(如床单、枕套等)。该规定并未完全禁止使用甲醛, 但必须在按照洗涤指示经过第一次洗涤后, 甲醛含量低于 120mg / kg, 产品或其包装上必须标示“需于使用前洗涤”

美国 各种服装的释放甲醛限量为 500mg / kg

## 二、甲醛定量分析方法简介

甲醛的化学性质十分活泼, 因此适用于甲醛的定量分析方法有多种, 主要可归纳为五大类: 滴定法、重量法、比色法、气相色谱法和液相色谱法。其中, 滴定法和重量法适用于高浓度甲醛的定量分析, 比色法、气相色谱法和液相色谱法适用于微量甲醛的定量分析。

纺织品中甲醛定量分析属超微量分析, 常采用比色法。比色法, 即采用紫外—可见光吸收分光光度计(UV—VIS)的分析方法, 在分析极限、准确度和重现性方面都有很大的优越性。只是操作比较繁琐。纺织品的甲醛定量分析也有采用高效液相色谱法(HPLC 技术)的, 但是该方法在样品的预处理、仪器分析的技术条件设定以及它们之间适应性方面存在一些难以协调一致的问题, 目前并未普及使用。

比色法根据显色剂的不同可以分为:

### 1. 乙酰丙酮法

乙酰丙酮法是借助甲醛与乙酰丙酮在过量醋酸铵存在的条件下发生等摩尔反应, 生成浅黄色的 2,6—二甲基—3,5—二乙酰吡啶, 在其最大吸收波长 412~415nm 处进行比色测定。该法精密度高(可达  $0.1 \times 10^{-16}$ ), 重现性好, 显色液稳定, 且干扰少。

### 2. 亚硫酸品红法(Schiff 试剂法)

亚硫酸品红法是将品红(玫瑰红苯胺)盐酸盐与酸性亚硫酸钠和浓盐反应, 生成品红—酸式亚硫酸盐。然后在强酸性(硫酸或盐酸)条件下与乙酰丙酮甲醛反应, 生成玫瑰红色(偏紫)的盐, 在 552~554nm 的最大吸收波长下进行比色测定。该方法操作简便, 但灵敏度偏低( $1 \times 10^{-6}$ ), 显色液不稳定, 重现性较差, 适用于较高甲醛含量的定量分析。对甲醛含量较低的织物, 此法的测定结果与乙酰丙酮法有较大差异。

### 3. 间苯三酚法

间苯三酚法是利用甲醛与间苯三酚在碱性( $2.5 \text{ mol / L}$  氢氧化钠)条件下生成橘红色

化合物，在最大吸收波长 460nm 处进行比色分析。此法的优缺点与 Schiff 法类似。

#### 4. 变色酸法

变色酸法是在硫酸介质中，甲醛与铬变酸(1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸)作用，生成紫色化合物，在最大吸收波长 568~570nm 处进行比色分析。该法的灵敏度较高，且显色液稳定性好，适用于测定低甲醛含量的织物，但该方法易受干扰，适用于气相法萃取的样品处理方法。

甲醛含量的测定按样品制备不同又可分为两类：液相萃取法和气相萃取法。液相萃取法测定的是样品中游离的和经水解后产生的游离甲醛的总量，用以考察纺织品在穿着和使用过程中因出汗或淋湿等因素可能造成的游离甲醛逸出对人体的危害。气相萃取法测定的是样品在一定温湿度条件下释放出的游离甲醛含量，用以考察纺织品在储存、运输、陈列和压烫过程中所能释放出的甲醛的量，以评估其对环境和人体可能造成的危害。采用不同的预处理方法，所得的测定结果是完全不同的，液相法的结果显然高于气相法。

### 三、甲醛含量检测标准

纺织品中甲醛含量的测定已经成为一项常规的检测项目。现行的测试方法和标准已有不少，并形成了统一的测定方法—比色法。各国的测试方法原理基本相同，但在具体的萃取和分析条件下会有一些差异，而且采用测试条件不同的方法所得结果之间也没有严格的可比性。因此，究竟采用哪种方法往往根据相关国家的法律法规、选用的符合性(合格性)评定程序、样品的材料性质和买家的要求来确定。

目前，国际国内采用的有关甲醛含量的测试方法标准主要有：

(1) 日本标准 JIS L 1041 : 2000 《树脂整理纺织品试验方法》(含甲醛含量测定方法)。

(2) 中国标准 GB / T2912.1—1998 《纺织品 甲醛的测定第一部分：游离水解的甲醛(水萃取法)》、GB / T2912.2—1998 《纺织品 甲醛的测定第二部分：释放甲醛(蒸汽吸收法)》。

(3) 美国标准 AATCC 112—1998 《织物释放甲醛的测定：密封瓶法》。

(4) 国际标准 ISO / DIS 14184—1998 《纺织品 甲醛的测定 第一部分：游离水解的甲醛(水萃取法)》、ISO / DIS14184—2—1998 《纺织品 甲醛的测定 第二部分：释放甲醛(气相吸收法)》。

(5) 英国标准 BS 6806 Part 1 : 1987 《纺织品的甲醛 第一部分：甲醛总量的测定》、BS6806Part2 : 1987 《纺织品的甲醛 第二部分：游离甲醛的测定方法》、BS 6806 Part 3 : 1987 《纺织品的甲醛第三部分：释放甲醛的测定方法》。

(6) 德国标准 DIN 53315 : 1996 《皮带检验 皮带中甲醛含量的测定》。

(7) 德国官方方法§35 LMBG B 82.02—1 : Jun 1985 《释放甲醛的测定》。

### 四、GB / T 2912.1—1998 《纺织品 甲醛的测定 第一部分：游离水解的甲醛(水萃取法)》简介

#### 1. 范围

该标准规定了通过水解作用萃取游离甲醛总量的测定方法。

该标准适用于任何状态的纺织品的试验，测定方法适用于游离甲醛含量为 20~350 mg / kg 的纺织品。

#### 2. 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，然后将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。

#### 3. 试剂与设备

(1) 乙酰丙酮试剂(纳氏试剂): 在 1000mL 容量瓶中加入 150g 乙酸铵, 用 800mL 水溶解, 然后加 3mL 冰乙酸和 2mL 乙酰丙酮, 用水稀释至刻度, 用棕色瓶储存。在 1000mL 容量瓶中加入 150g。

储存开始至 12h 试剂颜色逐渐变深, 为此, 用前必须储存 12h, 试剂 6~8 个星期内有效, 经长期储存后其灵敏度会略有变化, 故每星期应画一校正曲线与标准曲线核校为妥。

(2) 甲醛溶液: 浓度约 37%(m / V 或 m / m)。

(3) 双甲酮(dimedone)乙醇溶液: 1g 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 100mL, 用前即配。

(4) 容量瓶: 50mL、250mL、500mL、1000mL。

(5) 碘量瓶或带盖三角烧瓶: 250mL。

(6) 单标移液管: 1mL、5mL、10mL、25mL; 刻度移液管: 5mL。

(7) 量筒: 10mL、50mL。

(8) 分光光度计(波长 412nm)。

(9) 试管和试管架。

(10) 恒温水浴锅:  $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

(11) 2 号玻璃漏斗式滤器。

(12) 天平: 精确至 0.2mg。

所有试剂均采用分析纯试剂, 所有用水均为三级水。

#### 4. 甲醛标准溶液的配制和标定

(1) 浓度约 1500ug / mL 溶液的配制: 用水稀释 3.8mL 甲醛溶液(浓度约 37%)至 1000mL。用标准方法测定甲醛原液浓度(见“8.甲醛原液的标准化”), 记录该标准原液的精确浓度。该原液可储存 4 个星期, 用于制备标准稀释液。

(2) 稀释: 若用 1g 试验品和 100mL 水, 试验样品中对应的甲醛浓度将是标准原液精确浓度的 100 倍。

(3) 标准溶液(S2)的制备: 在容量瓶中将 10mL 按“4. (1)浓度约 1500ug / mL 溶液的配制”准备的滴定过的标准原液(含甲醛 1.5mg / mL)用水稀释至 200mL, 此溶液含甲醛 75mg / L。

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

① 1mL S2 至 500mL, 包含 0.15ug 甲醛 / mL = 15mg 甲醛 / kg 织物。

② 2mL S2 至 500mL, 包含 0.30ug 甲醛 / mL = 30mg 甲醛 / kg 织物。

③ 5mL S2 至 500mL, 包含 0.75ug 甲醛 / mL = 75mg 甲醛 / kg 织物。

④ 10mL S2 至 500mL, 包含 1.50ug 甲醛 / mL = 150mg 甲醛 / kg 织物。

⑤ 15mL S2 至 500mL, 包含 2.25ug 甲醛 / mL = 225mg 甲醛 / kg 织物。

⑥ 20mL S2 至 500mL, 包含 3.00ug 甲醛 / mL = 300mg 甲醛 / kg 织物。

⑦ 30mL S2 至 500mL, 包含 4.50ug 甲醛 / mL = 450mg 甲醛 / kg 织物。

⑧ 40mL S2 至 500mL, 包含 6.00ug 甲醛 / mL = 600mg 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 500mg / kg, 稀释样品溶液。

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

#### 5. 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，把样品储存在一个容器中。

也可以把样品放入一聚乙烯包装袋中储存，外包铝箔，这样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。

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

从样品上剪下的试验样品立即称重，并在调湿后再次称重，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。

#### 6. 操作程序

(1) 用单标移液管吸取 5mL 过滤后的样品溶液和 5mL 标准甲醛溶液放入不同的试管，分别加 5mL 乙酰丙酮溶液[见“3. (1)乙酰丙酮试剂”]，摇动。

(2) 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 5mL 蒸馏水加等体积的乙酰丙酮作空白对照，用 10mm 的吸收池在分光光度计 412nm 波长处测定吸光度。

(3) 如预期从织物上萃取的甲醛量超过 500mg / kg，或试验采用 5 : 5 比例，计算值超过 500mg / 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)。

(4) 考虑到样品溶液的不纯或褪色，取 5mL 样品溶液放入另一试管，加 5mL 水代替乙酰丙酮，用与“6. (2)”相同的方法处理及测量此溶液的吸光度，用水作对照。

(5) 做三个平行试验。还需注意的是，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 1h)，则需要采取措施保护试管，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)。

(6) 如果怀疑吸收不是来自于甲醛而是使用了有颜色的试剂，用双甲酮进行一次确认试验，见“6. (7)双甲酮确认试验”。需注意双甲酮与甲醛反应，将看不到因甲醛反应产生的颜色。

(7) 双甲酮确认试验：取 5mL 样品溶液放入一试管[必要时稀释，见“6.(3)”]，加 1mL 双甲酮乙醇溶液并摇动，放入(40±2)°C 水浴(10±1)min，加 5mL 乙酰丙酮试剂摇动，继续放入(40±2)°C 水浴(30±5)min，取出试管于室温下放置(30±5)min。测量用相同方法制成的对照溶液的吸光度，对照溶液用水而不是用样品溶液，来自甲醛在 412nm 波长处的吸光度将消失。

#### 7. 结果的计算和表示方法

各试验样品用式(3-1)来校正样品吸光度：

$$A = A_s - A_b - (A_d) \quad (3-1)$$

式中：A—校正吸光度；

A<sub>s</sub>—试验样品中测得的吸光度；

A<sub>b</sub>—空白试剂中测得的吸光度；

A<sub>d</sub>—空白样品中测得的吸光度(仅用于变色或沾污的情况)。

用矫正后的吸光度数值，通过工作曲线查出甲醛含量，用 ug / mL 表示。

用式(3-2)计算从每一样品中萃取的甲醛含量：

$$F = \frac{c \times 100}{\quad} \quad (3-2)$$

m

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。

#### 8. 甲醛原液的标准化

(1) 试剂与设备：

① 单标移液管：10mL、50mL。

② 滴定管：50mL。

③ 三角烧瓶：150mL。

④ 亚硫酸钠：浓度为 1mol / L。

⑤ 百里酚酞指示剂：10g 百里酚酞溶解于几乙醇溶液中。

⑥ 硫酸：浓度为 0.01mol / L，可以从化学品供应公司购得或用标准氢氧化钠溶液标定。

(2) 操作程序：移取 50mL 亚硫酸钠放入三角烧瓶中，加百里酚酞指示剂 2 滴，如需要，加几滴硫酸直至蓝色消失。移取 10mL 甲醛原液至瓶中(蓝色将再出现)，用硫酸滴定至蓝色消失，记录用酸体积。

硫酸溶液的体积 25mL。也可使用校正 pH 值来代替百里酚酞指示剂，在此情况下，最终点为 pH=9.5。

上述操作程序重复进行一次。

(3) 计算：1mL 0.01mol / L 硫酸相当于 0.6mg 甲醛。

计算原液中甲醛浓度(ug / mL)：

$$\text{甲醛浓度} = \frac{\text{硫酸用量(mL)} \times 0.6 \times 100}{\text{甲醛原液用量(mL)}} \quad (3-3)$$

计算结果的平均值，并绘制工作曲线图。

### 五、GB / T2912.2—1998《纺织品 甲醛的测定 第二部分：释放甲醛(蒸气吸收法)》简介

#### 1. 范围

该标准规定了任何状态的纺织品在加速储存条件下用蒸气吸收法测定释放甲醛的方法，此方法适用于游离甲醛含量为 20~3500mg / kg 的纺织品。

#### 2. 原理

一个已称重的织物试样，悬挂于密封瓶中的水面上，密封瓶放入控温烘箱内达规定时间，被水吸收的甲醛用乙酰丙酮显色，显色液用分光光度计比色测定其甲醛含量。

#### 3. 试剂与设备

(1) 乙酰丙酮试剂：配制方法见 GB/T 2912.1—1998。

(2) 甲醛溶液：浓度约 37%(m / V 或 m / m)。

(3) 玻璃广口瓶：1000mL，有密封盖，如图所示。

(4) 小型金属丝网篮(或其他可悬挂织物于瓶内水上部的适当工具)，作为金属丝网篮的变通方法，可用双股线将折成两半的织物围系起来，挂于水面上，线头系牢于瓶盖顶部。

- (5) 电热鼓风箱：(49±2)℃。
- (6) 分光光度计：波长 412nm。
- (7) 量筒：10mL、50mL。
- (8) 试管和试管架。
- (9) 恒温水浴锅：(40±2)℃。
- (10) 天平：精确至 0.2mg。

所有试剂均采用分析纯试剂，所有用水均为三级水。

#### 4. 甲醛标准溶液的配制和标定

甲醛标准溶液的配制和标定见 GB/T 2912.1—1998。

#### 5. 试样准备

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，在测试以前把样品储存进一个容器。

每块试样剪成 1g 左右，然后精确称至±10mg。

可以把样品放入一聚乙烯包装袋里储存，外包铝箔，这样储存可预防甲醛通过包袋的气孔散发。此外，如果直接接触，催化剂及其他残留在整理过的、未清洗织物上的化合物会和铝箔发生反应。

每块试样平行试验三次。

#### 6. 操作程序

(1) 每只试验瓶底放 50mL 水，用金属丝网篮或其他手段将一块试样悬于每瓶水面上，盖紧瓶盖，放入(49±2)℃烘箱中 20h±15min，取出试验瓶，冷却(30±5)min，从瓶中取出试样和网篮或其他支持件，再盖紧瓶盖，将瓶摇动以混合瓶侧任何凝聚物。

(2) 将 5mL 乙酰丙酮试剂移入适量试管或其他合适的烧瓶，并在另外一只试管中注入 5mL 乙酰丙酮试剂做空白试验。从每只样品保持瓶中吸 5mL 萃取液加至试管中，做空白试验则加 5mL 蒸馏水于试管中，混合摇匀，将试管放入(40±2)℃水浴中(30±5)min，冷却，在波长 412nm 处测吸光度，用吸光度在甲醛标准溶液工作曲线上查得对应的样品溶液中的甲醛含量(ug/mL)。需注意的是，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(如 1h)，则需要采取措施保护试管，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)。

#### 7. 结果的计算和表示方法

试验结果计算如式(3-4)所示：

$$F = \frac{c \times 50}{m} \quad (3-4)$$

式中：F—织物样品中的甲醛含量，mg / kg；

c—读自工作曲线上的萃取液中的甲醛含量，mg/L；

m—试样的质量，g。

#### 8. 用铬变酸替代乙酰丙酮试剂的操作程序

##### (1) 试剂：

① 浓度为 50g/L 的铬变酸，新配的水溶液如需要，用前过滤。此试剂作为测定甲醛的钠盐，它的质量好坏，变化是明显的，每新购一批药品要做一新的校正曲线，溶液超过 12h 要重配。

② 经浓缩的硫酸：密度 1.84g/L，分析纯。

③ 浓度为 7.5mol / L 的硫酸：将经浓缩的硫酸(750g，405mL)小心地加入水中，冷却，用水稀释至 1L，并在用前冷却。

(2) 操作程序：

① 吸取可被 1.0mL 整除的液体至一试管，向该液体加 4.0mL 7.5mol / L 的硫酸、1.0mL 50g / L 的铬变酸溶液和 5.0mL 经浓缩的硫酸，每加完一种试剂后，彻底混合试管中的物质，至少等 2min，再加下一试剂。

② 支撑此试管，使之垂直于沸水浴中(水浴的液面应超过试管中溶液的液面)(30±1) min，冷却后，转移该溶液至 50mL 容量瓶中，加蒸馏水至刻度，摇动，冷却至室温，至少 1h，如需要，加更多的水至刻度。

③ 用分光光度计或比色计在波长 570nm 处测吸光度，把稀释液放入 10mm 测定池中与由 1.0mL 水、4.0mL 7.5mol / L 硫酸、1.0mL 50g / L 铬变酸溶液和 5.0mL 经浓缩的硫酸制成的空白液做对比。

## 六、美国标准 AATCC 112—1998 《织物释放甲醛的测定：密封瓶法》

### 1. 适用范围

该标准应用于可释放甲醛的纺织品，它提供了加速储存的条件和分析手段，以测定在加速储存条件下释放的甲醛量。

### 2. 原理

该标准的原理与我国现行标准中的气相法相同，即将已称重的织物试样悬挂于密封瓶的水面上，密封瓶放入控温烘箱内经规定的时间，织物上释放出的甲醛被水吸收，被吸收的甲醛量用比色法测定。

### 3. 试剂与设备

(1) 0.95L 广口瓶，有密封盖。

(2) 小型金属丝网篮(或其他可悬挂织物于瓶内水上部的适当工具)，作为金属丝网篮的变通方法，可用双股线将折成两半的织物围系起来，挂于水面上，线头系牢于瓶盖顶部。

(3) 恒温控制烘箱：(49±1)°C [(120±2)°F]。

(4) 纳氏(Nash)试剂：在 1000mL 容量瓶中加入 150g 醋酸铵，用 800mL 水溶解，然后加 3mL 冰醋酸和 2mL 乙酰丙酮，用水稀释至刻度，用棕色瓶储存。

储存开始至 12h 试剂颜色逐渐变深，为此，用前必须储存 12h，试剂 6—8 个星期内有效，经长期储存后其灵敏度会略有变化，故每星期应画一校正曲线与标准曲线核校为妥。

(5) 甲醛溶液：浓度约 37%。

(6) 0.01mol/L 的硫酸(须标定)。

(7) 容量瓶：50mL、500mL 和 1000mL。

(8) 移液管：刻度 0.1mL，容量 5mL、10mL、15mL、20mL、25mL、30mL 和 50 mL。

(9) 量筒：10mL、50mL。

(10) 分光光度计。

(11) 试管和试管架。

### 4. 甲醛标准溶液的配制和标定

取 3.8mL 甲醛溶液(浓度约 37%)用蒸馏水稀释至 1000mL，配制成约 1500ug / mL 的甲醛原液。标定浓度前至少平衡 24h，标定方法如下：

移取 1mol/L 的亚硫酸钠溶液 50mL 于 150mL 三角烧瓶中，加百里酚酞指示剂(10g



百里酚酞溶解于 1L 乙醇溶液中)2 滴, 若有必要, 加标准溶液数滴至蓝色消失。移入 10 mL 甲醛原液, 此时溶液再显蓝色, 用标准 0.01mol/L 的硫酸滴定至蓝色消失。

计算甲醛原液浓度:

$$p=3003 \times V \times c \quad (3-5)$$

式中:  $p$ —甲醛原液浓度,  $\mu\text{g} / \text{mL}$ ;

$V$ —耗用硫酸标准溶液量,  $\text{mL}$ ;

$c$ —硫酸标准溶液的摩尔浓度,  $\text{mol} / \text{L}$ 。

取两次测定平均值为标定结果:

记录该标准原液的精确浓度。该原液可储存 4 个星期, 用于制备标准稀释液。

#### 5. 绘制标准工作曲线

(1) 标准溶液(S2)的制备: 在 250mL 容量瓶中将 25mL 滴定过的标准原液用蒸馏水以 1 : 10 的比例稀释至 250mL。

制作工作曲线的三种方法如下:

方法 1: 精确计算并配制各溶液, 使甲醛含量分别为 1.5 $\mu\text{g} / \text{mL}$ 、3.0 $\mu\text{g} / \text{mL}$ 、4.5 $\mu\text{g} / \text{mL}$ 、6.0 $\mu\text{g} / \text{mL}$  和 9.0 $\mu\text{g} / \text{mL}$ (例如, 如果甲醛原液经标定为 1470 $\mu\text{g} / \text{mL}$ , 而不是 1500 $\mu\text{g} / \text{mL}$ , 则从 1470 $\mu\text{g} / \text{mL}$  甲醛原液即 S2 溶液中用移液管分别吸取 5.1mL、10.2mL、15.3mL、20.4mL、30.6mL 至 500mL 容量瓶, 并用蒸馏水稀释至 500mL)。

方法 2: 在 500mL 容量瓶中用蒸馏水分别稀释 5mL、10mL、15mL、20m 和 30mL S2 原液至 500mL(例如, 如果甲醛原液经标定为 1470 $\mu\text{g} / \text{mL}$ , 则溶液中分别包含甲醛 1.47 $\mu\text{g} / \text{mL}$ 、2.94 $\mu\text{g} / \text{mL}$ 、4.41 $\mu\text{g} / \text{mL}$ 、5.88 $\mu\text{g} / \text{mL}$  和 8.82 $\mu\text{g} / \text{mL}$ )。该方法比较适用于带有微处理器的光度计或计算机使用。但难以用于绘图。

方法 3: 通过修正系数 CF 来修正浓度值。

$$CF = \text{甲醛原液浓度标定值} / \text{甲醛原液浓度名义}$$

值

例如, 如果甲醛原液经标定为 1470 $\mu\text{g} / \text{mL}$ , 则修正系数  $CF = 1470 / 1500 = 0.980$ 。

(2) 在 500mL 容量瓶中用蒸馏水稀释下列所示溶液中至少 5 种溶液:

① 5mL S2 至 500mL, 溶液包含约 1.5 $\mu\text{g} / \text{mL}$  甲醛。

② 10mL S2 至 500mL, 溶液包含约 3.0 $\mu\text{g} / \text{mL}$  甲醛。

③ 15mL S2 至 500mL, 溶液包含约 4.5 $\mu\text{g} / \text{mL}$  甲醛。

④ 20mL S2 至 500mL, 溶液包含约 6.0 $\mu\text{g} / \text{mL}$  甲醛。

⑤ 30mL S2 至 500mL, 溶液包含约 9.0 $\mu\text{g} / \text{mL}$  甲醛。

⑥ 记录溶液精确浓度。

按“7.(4)~7.(6)”步骤显色, 并测其吸光度, 以吸光度 A 对标准浓度( $\mu\text{g} / \text{mL}$ )做标准工作曲线。

#### 6. 试样

将试样剪成 1g 左右, 然后精确称至 0.01g。

#### 7. 操作程序

(1) 在广口瓶内放入 50mL 蒸馏水, 用金属丝网篮或其他方式将一块试样悬于水面之上, 盖紧瓶盖, 放入(49 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中 20h。

(2) 取出广口瓶, 冷却至少 30min。

(3) 从瓶中取出试样和网篮或其他支持件, 盖紧瓶盖, 将瓶摇动以混和瓶侧任何凝聚物。

(4) 吸取 5mL 乙酰丙酮试剂移入适量试管、小的 50mL 锥形烧瓶或其他适用烧瓶, 并在另外的试管中注入 5mL 乙酰丙酮试剂做空白试验。从每只样品保持瓶中吸取 5mL

萃取液加至试管中，做空白试验的则加 5mL 蒸馏水于试管中。

(5) 混合摇匀，将试管放入(58±1)°C水浴中 6min，然后取出冷却。在分光光度计波长 412nm 处或蓝色滤光器读取吸光度。

需注意的是，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，则需要采取措施保护试管，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)。

(6) 以实际测得的吸光度在甲醛标准溶液工作曲线上查得对应的甲醛含量。

#### 8. 计算

甲醛含量的计算如式(3-6)所示：

$$F = \frac{c \times 50}{W} \quad (3-6)$$

式中：F—织物样品中的甲醛含量，mg / kg；

c—读自工作曲线上的萃取液中的甲醛含量，mg / L；

W—试样的质量，g。

#### 9. 备注

(1) 上述操作程序设定织物释放甲醛量的范围约为 0~500ug / kg。若织物可能释放甲醛量的范围为 5000~3500ug / kg，则在上述操作步骤“7.(4)”中，按 10mL 纳氏试剂加 1mL 萃取液的比例进行显色。同样，绘制标准工作曲线时，直接移取未经稀释的甲醛标准原液 5mL、10mL、15mL 和 20mL 稀释至 500mL，再按相应的操作步骤进行显色，测吸光度和绘制标准曲线。

(2) 萃取条件也可采用温度为(65±1)°C、时间为 4h 替代上述操作中的(49±1)°C、20h 的条件，其他操作不变，但必须在分析报告中注明温度和时间。

### 七、日本标准 JIS L 1041 : 2000 《树脂整理纺织品试验方法》

目前，各国标准(包括国际标准)基本上都参照了日本标准 JIS L 1041 中有关游离甲醛测定方法的基本内容，并逐渐趋于统一：JISL1041 适用于经过树脂整理的棉、化纤、丝绸、毛、麻等各种纤维纯纺、混纺织物所释放甲醛的测定。该标准包括液相法和气相法，液相法中又根据显色剂的不同而分成间苯三酚法和乙酰丙酮法。

液相法，是将试样直接置于萃取液中萃取后再进行比色测定。它的具体操作过程是：精确称取剪碎后的试样放入 500mL 碘量瓶中，用单标移液管加入 0.01%非离子型渗透剂的蒸馏水溶液 100mL，在(40±1)°C的水浴中萃取 1h，中间摇动 2~3 次，然后冷却至室温，用 2 号玻璃漏斗式过滤器过滤，用单标移液管吸取 5mL 萃取液，加 5mL 蒸馏水于试管中；另以 0.01%非离子型渗透剂的蒸馏水溶液作为空白对照液，直接用分光光度计在最大吸收峰 415nm 波长处测其吸光度 A<sub>0</sub>。此外吸取 5mL 萃取液加入等体积乙酰丙酮试剂于试管中，加盖摇匀，在(40±1)°C水浴中加热 30min，进行显色，然后取出放置 30min，用分光光度计在最大吸收峰 415nm 波长处测其吸光度 A；并以 5mL 蒸馏水加入等体积乙酰丙酮试剂做空白对照。如果测得的吸光度 A 太大，可以将萃取液稀释数倍后再测，用 A-A<sub>0</sub> 在甲醛标准溶液工作曲线下查得对应值。

气相法，是将试样置于萃取液上方，并共处于一密闭容器内，在一定的时间和温度条件下，织物释放出的甲醛被下方的萃取液所吸收，然后再对萃取液进行比色测定。其具体操作过程是：用移液管吸取 100mL 蒸馏水，置于磨口广口瓶内，在电热鼓风烘箱内于(65±1)°C条件下预热 20~30min。精确称取试样，将试样悬挂于广口瓶内(用金属网支

架或其他方式使试样悬挂于瓶内而不与水面或瓶壁接触), 盖上瓶盖放入电热鼓风箱内, 在(65±1)°C保温 4h, 然后将瓶移出, 待冷却后, 从瓶中取出试样, 再盖上瓶盖, 播动瓶子以便使瓶壁各处冷凝物充分混合, 用移液管吸取 5mL 萃取液及 5mL 乙酰丙酮试剂于试管中, 加盖摇匀, 在(58±2)°C水浴中加热 6min 进行显色, 然后取出冷却至室温, 用分光光度计在最大吸收峰 415nm 波长处测定吸光度 A; 并以 5mL 乙酰丙酮试剂作为空白对照液。如果测得的吸光度太大, 可将萃取液稀释数倍后再测。用吸光度 A 在甲醛标准溶液工作曲线上查得对应值。

该标准测定方法的结果计算与表示方法为:

$$\text{织物释放甲醛} = \frac{c \times D \times f}{W} \quad (3-7)$$

式中: c—甲醛标准溶液工作曲线上查得稀释萃取液甲醛含量, mg / kg;

D—萃取液稀释的倍数;

f—萃取液总容积, mL;

W—试样重量, g。

测试结果的表示: mg(甲醛) / kg(织物)。

#### 八、纺织品中甲醛检测方法国际标准简介

1. ISO 14184—1—1998 《纺织品 甲醛的测定 第一部分: 游离和水解甲醛(水萃取法)》

ISO14184—1—1998 与我国国家标准 GB / T2912.1—1998 的原理与技术条件完全相同, 即经过精确称量的试样(1g 左右), 在 40°C 水浴中萃取 60min, 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 10mm 的吸收池在分光光度计 412 nm 波长处测定吸光度, 从而测定其甲醛含量。其区别仅在于:

① ISO14184—1—1998 标准适用于游离甲醛含量为 20~3500mg / kg 的纺织品。甲醛含量低于 20mg / kg, 报告须注明“未检出”。

② 每块试样至少须平行试验两次。

2. ISO 14184—2—1998 《纺织品 甲醛的测定 第二部分: 释放甲醛(气相吸收法)》

ISO14184—2—1998 与我国国家标准 GB / T2912.2—1998 的原理与技术条件完全相同, 即经过精确称重的织物试样, 悬挂于密封瓶中的水面上, 瓶放入 49°C 控温烘箱内 20h, 被水吸收的甲醛用乙酰丙酮显色, 显色液用 10mm 的吸收池在分光光度计 412nm 波长处测定吸光度, 从而测定其甲醛含量。其区别仅在于:

① ISO14184—2—1998 标准适用于游离甲醛含量为 20~3500mg / kg 的纺织品。甲醛含量低于 20mg / kg, 报告须注明“未检出”。

② 每块试样至少须平行试验两次。

以上所涉及甲醛含量的测定方法及标准均为相对于目前的静态测定方法, 至今已有一些纺织品中甲醛含量的动态分析研究成果问世。这些方法借助于计算机控制技术, 可以测定在不同的温度条件下, 纺织品在大气中释放甲醛的动态变化。研究表明, 甲醛释放量与温度和相对湿度之间呈良好的线性关系。现有的检测方法都属经典的比色分析方法, 相对而言, 操作比较繁琐。采用现代化的仪器分析手段, 完全可以使其大大简化。相信不久的将来, 这种简便的仪器分析方法将会被普遍采用。