

式中：

$\rho_{\text{甲醛}}$ ——甲醛标准贮备液质量浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

$V_1$ ——空白消耗硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$V_2$ ——标定甲醛消耗硫代硫酸钠溶液的体积，单位为毫升(mL)；

$c$ ——硫代硫酸钠溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

15.0——甲醛( $1/2\text{HCHO}$ )摩尔质量；

5.0——甲醛标准贮备液取样体积，单位为毫升(mL)；

c) 甲醛标准溶液：

用水将甲醛标准贮备液(A.1.3.9.1)稀释成  $10.0 \mu\text{g/mL}$  甲醛标准溶液。在  $2\text{ }^\circ\text{C}\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$  贮存，可稳定一周。

#### A.1.4 仪器

A.1.4.1 单口蒸馏烧瓶：500 mL。

A.1.4.2 直形冷凝管。

A.1.4.3 容量瓶：500 mL、250 mL、200 mL、25 mL。

A.1.4.4 水浴锅。

A.1.4.5 分光光度计。

#### A.1.5 分析步骤

##### A.1.5.1 标准曲线的绘制

按表 A.1 所列甲醛标准贮备液的体积，分别加入 6 只 25 mL 容量瓶(A.1.4.3)，加乙酰丙酮溶液(A.1.3.3.1)5 mL，用水稀释至刻度，混匀，置于沸水浴中加热 3 min 取出冷却至室温，用 1 cm 的吸收池，以空白溶液为参比，于波长 415 nm 处测定吸光度，以吸光度  $A$  为纵坐标，以甲醛质量浓度  $\rho_{\text{甲醛}}$  ( $\mu\text{g/mL}$ )为横坐标，绘制标准曲线，或用最小二乘法计算其回归方程。

表 A.1 标准溶液的体积与对应的甲醛质量浓度

甲醛标准溶液(A.1.3.9.3)/mL	对应的甲醛质量浓度/ $(\mu\text{g/mL})$
10.00	4.0
7.50	3.0
5.00	2.0
2.50	1.0
1.25	0.5
0 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>
<sup>a</sup> 空白溶液	

##### A.1.5.2 样品测定

称取 4.0 g~6.0 g 试样(精确至 0.1 mg)，置于 500 mL 的蒸馏烧瓶中，加 250 mL 水将其溶解，摇匀。装好蒸馏装置，加热蒸馏，蒸至馏出液为 200 mL，蒸馏停止。如蒸馏过程中发生沸溢现象，应减少称样量，重新试验。将馏出液转移至 250 mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度。取 10 mL 馏出液于 25 mL 容量瓶中，加 5 mL 的乙酰丙酮溶液(A.1.3.3.1)，用水稀释至刻度，摇匀。将其置于沸水浴中加热

3 min,取出冷却至室温。然后测其吸光度。

#### A.1.6 结果表述

直接从标准曲线上读出试样溶液甲醛的质量浓度。

试样中游离甲醛含量  $w$ , 计算公式(A.2)如下:

$$w = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V}{1\ 000m} \times f \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

$w$  —— 试样中游离甲醛含量,单位为克每千克(g/kg);

$\rho_1$  —— 从标准曲线上读取的试样溶液中甲醛质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$\rho_0$  —— 从标准曲线上读取的空白溶液中甲醛质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$V$  —— 馏出液定容后的体积,单位为毫升(mL);

$m$  —— 试样的质量,单位为克(g);

$f$  —— 试样溶液的稀释因子。

### A.2 高效液相色谱法

#### A.2.1 概述

本方法规定了水基型建筑胶粘剂中游离甲醛含量的测定。

本方法适用于游离甲醛含量大于 0.01 g/kg 的水基型建筑胶粘剂。

#### A.2.2 原理

用水稀释萃取样品中的游离甲醛,通过 2,4-二硝基苯肼衍生形成甲醛腙后,用高效液相色谱仪测定,外标法定量。

#### A.2.3 试剂和标准溶液

除特别要求外,所用试剂均为分析纯,水应符合 GB/T 6682—2008 中一级水的要求。

##### A.2.3.1 试剂

A.2.3.1.1 乙腈(色谱纯)。

A.2.3.1.2 磷酸(色谱纯,质量分数 85%)。

A.2.3.1.3 2,4-二硝基苯肼(纯度大于 97%)。

A.2.3.1.4 衍生化试剂:称取 0.1 g 的 2,4-二硝基苯肼(A.2.3.1.3)于 1 000 mL 棕色容量瓶中,加入 6 mL 磷酸(A.2.3.1.2),乙腈(A.2.3.1.1)定容。

A.2.3.1.5 甲醛-2,4-二硝基苯腙(标准品,浓度 1.0 mg/mL,分子式: $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ ,相对分子量:210.15)。

##### A.2.3.2 标准溶液

用移液枪准确移取 0.5 mL 1.0 mg/mL 甲醛-2,4-二硝基苯腙(A.2.3.1.5)至 50 mL 容量瓶中,乙腈(A.2.3.1.1)定容,定为第 1 级标准溶液。

取第 1 级标准溶液 20.00 mL 加入 50 mL 容量瓶中,乙腈(A.2.3.1.1)定容,定为第 2 级标准溶液。

取第 2 级标准溶液 20.00 mL 加入 50 mL 容量瓶中,乙腈(A.2.3.1.1)定容,定为第 3 级标准溶液。

取第3级标准溶液20.00 mL加入50 mL容量瓶中,乙腈(A.2.3.1.1)定容,定为第4级标准溶液。  
 取第4级标准溶液20.00 mL加入50 mL容量瓶中,乙腈(A.2.3.1.1)定容,定为第5级标准溶液。  
 取第5级标准溶液20.00 mL加入50 mL容量瓶中,乙腈(A.2.3.1.1)定容,定为第6级标准溶液。  
 各级标准溶液浓度示例如表A.2,各级标准溶液浓度需根据标准品标定浓度具体计算。  
 标准溶液贮存于0℃~4℃条件下,有效期3个月。取用时放置于常温下,达到常温后方可使用。

表 A.2 工作标准溶液系列

系列标准溶液	1	2	3	4	5	6
甲醛肟浓度/(mg/L)	10.000	4.000	1.600	0.640	0.256	0.102
相当于甲醛浓度/(mg/L)	1.429	0.571	0.229	0.091 4	0.036 6	0.014 6

#### A.2.4 材料与仪器

A.2.4.1 高速离心机:转速12 000 r/min,可控制温度,配10 mL离心管。

A.2.4.2 振荡仪。

A.2.4.3 微膜过滤器:配0.45 μm有机微膜。

A.2.4.4 液相色谱分析柱型号:C<sub>18</sub>反向色谱柱;规格:5 μm,4.6 mm×150 mm。

A.2.4.5 高效液相色谱仪:配二极管阵列检测器。

A.2.4.6 活塞式移液枪:1 000 μL。

A.2.4.7 容量瓶:1 000 mL、50 mL。

A.2.4.8 移液管:20 mL、25 mL。

A.2.4.9 具塞三角瓶,50 mL。

#### A.2.5 分析步骤

##### A.2.5.1 样品前处理

称取0.5 g试样(精确至0.1 mg)于50 mL具塞三角瓶中,加入25.0 mL水后置于振荡器上,振荡萃取15 min,准确移取5.0 mL萃取液至离心管中,于20℃下离心20 min,转速为12 000 r/min。静置后准确移取1.0 mL上层清液于10 mL容量瓶中,加入4 mL衍生化试剂(A.2.3.1.4)后用乙腈(A.2.3.1.1)定容。放置15 min进行衍生化。然后用0.45 μm有机滤膜过滤,滤液待高效液相色谱分析。

若待测试样溶液的浓度超过标准工作曲线浓度范围,则对样品前处理适当调整后重新测定。

##### A.2.5.2 空白试验

不加样品,重复A.2.5.1步骤,进行HPLC分析。

#### A.2.6 仪器条件

A.2.6.1 柱温:30℃。

A.2.6.2 流速:0.5 mL/min。

A.2.6.3 进样量:10 μL。

A.2.6.4 检测波长:352.0 nm。

A.2.6.5 流动相:A为水,B为乙腈(A.2.3.1.1)。

A.2.6.6 梯度洗脱程序见表A.3。

表 A.3 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A 的含量/%	流动相 B 的含量/%
0.00	70	30
5.00	10	90
15.00	10	90
16.00	70	30
20.00	70	30

#### A.2.7 标准工作曲线的绘制

分别取标准溶液(A.2.3.2)进行 HPLC 分析,根据标准溶液的浓度及甲醛响应峰面积,作甲醛的标准工作曲线,工作曲线线性相关系数  $R^2 > 0.99$ 。

每次试验均应制作标准曲线,每 20 次样品测定后应加入一个中等浓度的标准溶液,如果测得值与原值相差超过 3%,则应重新进行标准曲线的制作。

#### A.2.8 样品的测定

按照仪器测试条件测定样品(A.2.5.1),由保留时间定性,外标法定量;每个样品重复测定两次。同时每批样品做一组空白。

#### A.2.9 结果计算与表述

样品中甲醛的含量按式(A.3)进行计算:

$$w = \frac{(\rho_t - \rho_0) \times V}{m} \times f \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

$w$  —— 试样中甲醛的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

$\rho_t$  —— 由标准曲线得出的甲醛浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$\rho_0$  —— 由标准曲线得出的空白值,单位为毫克每升(mg/L);

$V$  —— 萃取液体积,单位为毫升(mL);

$m$  —— 试样质量,单位为克(g);

$f$  —— 试样溶液的稀释因子。

以两次平行测定的平均值为最终测定结果,精确至 0.1 mg/kg;

两次平行测定结果的相对平均偏差应小于 10%。



**附录 B**  
(规范性附录)  
**苯、甲苯、二甲苯含量的测定**

**B.1 原理**

胶粘剂试样经稀释后直接注入气相色谱仪中,经色谱柱分离后,用氢火焰离子化检测器检测,用内标法定量。

**B.2 试剂和材料**

**B.2.1 载气:**氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

**B.2.2 燃气:**氢气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

**B.2.3 助燃气:**空气。

**B.2.4 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气):**与载气具有相同性质的氮气。

**B.2.5 内标物:**试样中不存在的化合物,且该化合物能够与色谱图上其他成分完全分离,纯度至少为99%(质量分数)或已知纯度。例如:正十一烷、正十四烷等。

**B.2.6 校准化合物:**苯、甲苯、二甲苯,纯度至少为99%(质量分数)或已知纯度。

**B.2.7 稀释溶剂:**用于稀释试样的有机溶剂。不含有任何干扰测试的物质,纯度至少为99%(质量分数)或已知纯度。例如:乙酸乙酯等。

**B.3 仪器和设备**

**B.3.1 气相色谱仪,配置如下:**

- a) 分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换;
- b) 程序升温控制器;
- c) 检测器:火焰离子化检测器(FID);
- d) 色谱柱:应能使被测物足够分离,如聚二甲基硅氧烷毛细管柱、6%腈丙苯基/94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱、聚乙二醇毛细管柱或相当型号。

**B.3.2 进样器:**容量至少应为进样量的两倍。

**B.3.3 配样瓶:**约10 mL的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

**B.3.4 天平:**精度0.1 mg。

**B.4 气相色谱测试条件**

色谱柱:聚二甲基硅氧烷毛细管柱,30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m;

进样口温度:240  $^{\circ}$ C;

检测器温度:280  $^{\circ}$ C;

柱温:起始温度50  $^{\circ}$ C保持5 min,然后以10  $^{\circ}$ C/min升至280  $^{\circ}$ C保持5 min;

载气流速:1.0 mL/min;

分流比:分流进样,分流比可调;

进样量:1.0 μL。

## B.5 测试步骤

### B.5.1 色谱仪参数优化

按 B.4 中的测试条件,每次都应该使用已知的校准化合物对仪器进行最优化处理,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

进样量和分流比应当匹配,以免超出色谱柱的容量,并在仪器检测器的线性范围内。

### B.5.2 定性分析

#### B.5.2.1 仪器参数最优化

按 B.5.1 的规定使仪器参数最优化。

#### B.5.2.2 被测物化合物保留时间的测定

将 1.0 μL 含 B.2.6 所示的被测化合物的标准混合溶液注入色谱仪,记录各被测化合物的保留时间。

#### B.5.2.3 定性分析

称取产品试样 0.2 g 的样品,用适量的稀释剂(B.2.7)稀释试样,用进样器(B.3.2)取 1.0 μL 混合试样注入色谱仪,记录色谱图,并与经 B.5.2.2 测定的标准被测化合物的保留时间对比确定是否存在被测化合物。

### B.5.3 校准

**B.5.3.1 校准样品的配制:**分别称取一定量(精确至 0.1 mg)B.2.6 中的各种校准化合物于配样瓶(B.3.3)中,称取的质量与待测试样中所含的各种化合物的含量应在同一数量级;再称取与待测化合物相同数量级的内标物(B.2.5)于同一配样瓶中,用适量稀释溶剂(B.2.7)稀释混合物,密封配样瓶并摇匀。

**B.5.3.2 相对校正因子的测试:**在与测试试样相同的色谱测试条件下,按 B.5.1 的规定优化仪器参数。将适量的校准混合物注入气相色谱仪中,记录色谱图,按式(B.1)分别计算每种化合物的相对校正因子:

$$R_i = \frac{m_i \times A_{is}}{m_{is} \times A_i} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

- $R_i$  —— 化合物  $i$  的相对校正因子;
- $m_i$  —— 校准混合物中化合物  $i$  的质量,单位为克(g);
- $m_{is}$  —— 校准混合物中内标物的质量,单位为克(g);
- $A_{is}$  —— 内标物的峰面积;
- $A_i$  —— 化合物  $i$  的峰面积。

测定结果保留三位有效数字。

### B.5.4 试样的测试

**B.5.4.1** 称取试样约 0.2 g(精确至 0.1 mg)以及与被测化合物相同数量级的内标物(B.2.5)于配样瓶(B.3.3)中,加入适量的稀释溶剂(B.2.7)于同一配样瓶中稀释试样,密封配样瓶并摇匀。

**B.5.4.2** 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

**B.5.4.3** 将 1.0 μL 试样溶液注入气相色谱仪中,记录色谱图,然后按式(B.2)分别计算试样中所含被测

化合物(苯、甲苯、二甲苯)的含量。

$$w_i = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：

$w_i$  —— 试样中被测化合物  $i$  的含量,单位为克每千克(g/kg);

$R_i$  —— 被测化合物  $i$  的相对校正因子;

$m_{is}$  —— 内标物的质量,单位为克(g);

$m_s$  —— 试样的质量,单位为克(g);

$A_i$  —— 被测化合物  $i$  的峰面积;

$A_{is}$  —— 内标物的峰面积。

## B.6 精密度

### B.6.1 重复性

同一操作者两次平行测试结果的相对偏差应小于5%。

### B.6.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于10%。

**附录 C**  
(规范性附录)  
**卤代烃含量的测定**

**C.1 原理**

试样经稀释后直接注入气相色谱仪中,二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷经毛细管色谱柱与其他组分完全分离后,用电子捕获检测器检测,以内标法定量。

**C.2 材料和试剂**

**C.2.1 载气:**氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

**C.2.2 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气):**与载气具有相同性质的氮气。

**C.2.3 内标物:**试样中不存在的化合物,且该化合物能够与色谱图上其他成分完全分离,纯度至少为99%(质量分数)或已知纯度。例如:溴丙烷等。

**C.2.4 校准化合物:**二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷纯度至少为99%(质量分数)或已知纯度。

**C.2.5 稀释溶剂:**适于稀释试样的有机溶剂,不含有任何干扰测试的物质,纯度至少为99%(质量分数)或已知纯度。例如:乙酸乙酯、正己烷等。

**C.3 仪器设备**

**C.3.1 气相色谱仪,具有以下配置:**

- a) 分流装置的进样口,并且汽化室衬可更换;
- b) 程序升温控制器;
- c) 电子捕获检测器(ECD);
- d) 色谱柱:能使被测组分与其他组分完全分离的色谱柱,如(5%苯基)95%甲基聚硅氧烷毛细管柱或相当型号。

**C.3.2 进样器:**容量至少应为进样量的两倍。

**C.3.3 配样瓶:**约10 mL玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

**C.3.4 天平:**精度0.1 mg。

**C.4 测试步骤**

**C.4.1 色谱分析条件**

- a) 色谱柱:如(5%苯基)95%甲基聚硅氧烷毛细管柱,30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m;
- b) 进样口温度:250  $^{\circ}$ C;
- c) 柱温:初始温度40  $^{\circ}$ C保持15 min,再以10  $^{\circ}$ C/min升至150  $^{\circ}$ C保持2 min,然后以50  $^{\circ}$ C/min升至250  $^{\circ}$ C保持2 min;
- d) 检测器温度:300  $^{\circ}$ C;