

# 碘量分析在亚磺型拔染剂甲醛含量测定中的应用

阮铁民, 邓 斐, 叶建军, 卢 鸯  
(浙江丝绸科技有限公司, 杭州 310011)

摘要: 亚磺型拔染剂中含有甲醛, 由于还含有还原剂, 且其中甲醛为非游离态存在, 现有方法难以进行定量分析。通过对拔染剂各种相关成分与碘试剂反应情况的研究, 尝试在体系中加入足量的亚硫酸钠, 使甲醛转变成仅能在碱性下被碘氧化的亚硫酸氢钠合甲醛, 然后将试样分别进行中性和碱性下的碘量分析, 经计算可得出甲醛含量, 实现碘量分析法在亚磺型拔染剂甲醛含量测定中的应用。

关键词: 甲醛; 亚磺型拔染剂; 亚硫酸钠; 碘量分析; 滴定

中图分类号: TS190.923 文献标识码: B 文章编号: 1001-7003(2006)10-0041-03

近年来人们对保护环境、保障公共安全、提高生活质量的意识得到了加强。在纺织品消费方面, 人们在追求美观、实用、舒适、方便的同时, 对使用中的安全问题也提出了更高的要求。我国于2005年开始实施纺织品安全方面的标准法规<sup>[1]</sup>, 从在生产、流通和消费过程中保障人体健康和人身安全的角度出发, 对纺织品提出了安全方面的基本技术要求。其中控制纺织品的甲醛含量是一项重要指标, 需要从生产过程中使用的化学助剂抓起。目前纺织印染行业使用的助剂中可能含甲醛的助剂主要有树脂整理剂、固色剂、黏合剂和拔染剂等。常用的拔染剂品种中, 应用最多的为亚磺型还原剂, 一般均含有甲醛成分。为了控制拔染印花纺织品中甲醛的含量, 有必要对拔染剂中的甲醛作出分析。

亚磺型拔染剂的主要成分通常为次硫酸盐(雕白粉为钠盐, 德科林为锌盐, 雕白剂H为钙盐等)与甲醛的化合物<sup>[2]</sup>。文献资料有多种甲醛定量测试的方法发布<sup>[2-5]</sup>, 常用的方法有酸碱滴定、碘量法氧化还原滴定、比色测定等。由于拔染剂中除甲醛外, 还含有其他还原性物质, 而且其中的甲醛是以与其他物质结合的状态存在的。经研究分析, 现行的分析方法不能适用或不能直接适用于进行亚磺型拔染剂中甲醛含量的准确定量。

本文对应用碘量法分析测定亚磺型拔染剂中的甲醛含量的方法进行了研究探讨。

## 1 实验

### 1.1 试验材料及试剂

拔染剂: 雕白粉C, 德科林, 雕白剂H, 均为工业级商品。

化学试剂: 甲醛(分析纯, 标定含量37%), 亚硫酸钠(分析纯, 含量97%), 亚硫酸氢钠(分析

纯, SO<sub>2</sub>含量62%), 0.05mol/L I<sub>2</sub>溶液, 0.05mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液, 1%淀粉溶液, 6mol/L NaOH溶液, 2mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液, 0.5%百里酚酞指示剂, 3mol/L HCl溶液。

试验仪器: 1%电子天平, 50mL玻璃滴定管, 300mL碘量瓶, 胖肚移液管, 烘箱等。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 常规的试验方法

(1) 试样处理: 试样无需特别处理, 只要将其称入碘量瓶中进行滴定即可, 试样重量根据试样种类和便于滴定操作而定。

(2) 中性碘量法(反滴定): 吸取0.05mol/L I<sub>2</sub>溶液50mL于碘量瓶中, 准确定量加入待测样品, 摇匀, 于暗处静置反应15min, 用0.05mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液反滴定未反应的I<sub>2</sub>, 加数毫升淀粉溶液作指示剂, 滴至终点, 记录Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液消耗数。

(3) 碱性碘量法(反滴定): 准确吸取0.05mol/L I<sub>2</sub>溶液50mL于碘量瓶中, 准确定量加入待测样品, 摇匀(呈棕黄色), 加入6mol/L NaOH溶液5mL, 摇匀(呈无色), 暗处反应15min, 加2mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 7.5mL中和(呈棕黄色), 用0.05mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液滴定, 加数毫升淀粉溶液作指示剂, 滴至终点, 记录Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液消耗数。

#### 1.2.2 改进的甲醛碘量分析法

(1) 试样处理: 准确称取拔染剂样品约1g, 亚硫酸钠约2g, 用蒸馏水溶解至250mL容量瓶中, 加数滴0.5%百里酚酞指示剂, 再用3mol/L HCl溶液调至溶液呈微蓝或无色, 制成试样溶液备用。

(2) 中性碘量分析: 第一只碘量瓶中准确加入制备好的试样溶液10mL, 其他均按常规的试验方法中性碘量法操作, 记录Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液消耗数(V<sub>1</sub>)。

(3) 碱性碘量分析: 第二只碘量瓶中准确加入制备好的试样溶液10mL, 其他均按常规的试验方法碱性碘量法操作, 记录Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶液消耗数(V<sub>2</sub>)。

■收稿日期: 2006-07-31

基金项目: 浙江省科技计划项目(2005F11015)

作者简介: 阮铁民(1956—), 男, 高级工程师, 主要从事纺织品染整技术和产品的研究开发工作。

(4) 计算方法按照式(1)、式(2):

$$\text{CH}_2\text{O}\% = \frac{0.05 \times (V_1 - V_2) \times 30.03 / 1000 \times 1/2}{\text{样品重量} \times 10 / 250} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{CH}_2\text{O 克数}(W) = 0.05 \times (V_1 - V_2) \times \frac{30.03}{1000} \times \frac{1}{2} \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

由于亚磺型拔染剂主要成分相似,均为次硫酸盐合甲醛,故选雕白粉进行相关的研究。

### 2.1 雕白粉中各种成分的滴定试验

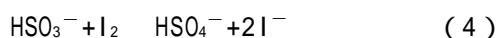
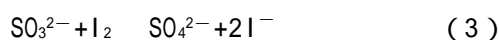
雕白粉的化学组成为:  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  及  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  的混合物。不难想象,雕白粉中可能存在的化学物质有次硫酸氢钠、亚硫酸氢钠和甲醛,以及它们之间的加成物。对亚硫酸氢钠和甲醛以及亚硫酸钠分别进行碘量法分析的结果见表1。

表1 雕白粉中相关成分单独与  $\text{I}_2$  反应情况

样品	滴定方法	样品量/g	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 用量/mL	$\text{I}_2$ 实际量/mL	$\text{I}_2$ 理论量/mL	样品反应情况
$\text{NaHSO}_3$	中性	0.20	19.60	30.40	30.78	定量反应
	碱性	0.20	19.60	30.40	30.78	定量反应
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	中性	0.15	21.10	28.90	29.06	定量反应
	碱性	0.15	21.30	28.70	29.06	定量反应
$\text{CH}_2\text{O}$	中性	0.10	50.00	0.00	24.67	不反应
	碱性	0.10	25.40	24.60	24.67	定量反应

注:  $\text{I}_2$  理论量是假定体系中的样品完全与  $\text{I}_2$  反应时  $\text{I}_2$  的消耗量的计算值。

表1中的结果表明  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  和  $\text{NaHSO}_3$  与  $\text{I}_2$  反应,各自在中性和碱性条件下消耗的  $\text{I}_2$  是一致的,均可定量反应:



甲醛在中性条件下不能被  $\text{I}_2$  氧化,在碱性条件下则可被氧化:



因次硫酸氢钠和次硫酸氢钠合甲醛很难获得纯的试剂试验,在此引用的是文献[2]分析结果:  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  可用  $\text{I}_2$  进行定量分析,反应式:



碱性条件下  $\text{I}_2$  可转化成氧化性更强的  $\text{IO}^-$ , 因此,  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  在碱性条件下更易被氧化。  $\text{NaHSO}_2$  与  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  相比具有更强的还原性,故  $\text{NaHSO}_2$  可与  $\text{I}_2$  反应:

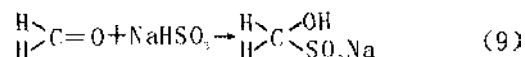
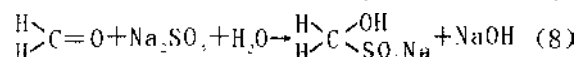


由分析可得出:  $\text{NaHSO}_2$ 、 $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{NaHSO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  在中性和碱性条件下均可与  $\text{I}_2$  定量反应,而  $\text{CH}_2\text{O}$  (包括  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  与  $\text{I}_2$  反应释放出的  $\text{CH}_2\text{O}$ ) 只在

碱性条件下与  $\text{I}_2$  发生定量反应,在中性条件下则不被  $\text{I}_2$  氧化。

### 2.2 亚硫酸钠、亚硫酸氢钠与甲醛混合时的滴定试验

亚硫酸钠和亚硫酸氢钠与甲醛混合即可发生等摩尔的加成反应,生成亚硫酸氢钠合甲醛 ( $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ ):



反应式(8)中有碱生成,为了避免其对滴定试验造成影响,在制样过程中应予以消除,方法是先按试验需要分别准确称取甲醛和亚硫酸钠,用蒸馏水溶入容量瓶中,稀释到约2/3体积,加数滴0.5%百里酚酞指示剂,再用3mol/L HCl 溶液调至溶液呈微蓝或无色,使所生成的碱得到中和,最后用蒸馏水稀释到刻度,配成试样母液,供定量吸取进行滴定试验。

表2为亚硫酸盐与甲醛混合物常规碘量法滴定试验的结果,不难看出在中性条件下滴定时,碘消耗的摩尔数(在相关滴定条件下,碘、亚硫酸盐和甲醛均为1克当量=0.5摩尔,下同)接近于试样中亚硫酸盐和甲醛的摩尔数的差值;而碱性滴定时,耗碘摩尔数与试样中加入的两种化合物的摩尔数之和近似。

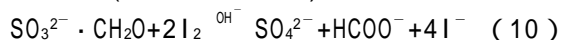
表2  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{CH}_2\text{O}$  混合后与  $\text{I}_2$  的反应

试样组成/mol	常规滴 定方法	$\text{I}_2$ 耗量/ mL	$\text{I}_2$ 耗量/ mol	$\text{SO}_3^{2-}$	
				$-\text{CH}_2\text{O}^-$ /mol	$+\text{CH}_2\text{O}^-$ /mol
$\text{Na}_2\text{SO}_3$ 0.000 46	中性	0.00	0.00	0	
$\text{CH}_2\text{O}$ 0.000 49	碱性	19.00	0.000 95		0.000 95
$\text{Na}_2\text{SO}_3$ 0.001 16	中性	17.95	0.000 90	0.000 91	
$\text{CH}_2\text{O}$ 0.000 25	碱性	27.85	0.001 39		0.001 41
$\text{NaHSO}_3$ 0.000 44	中性	0.00	0.00	0	
$\text{CH}_2\text{O}$ 0.000 49	碱性	18.45	0.000 92		0.000 93
$\text{NaHSO}_3$ 0.001 21	中性	19.55	0.000 98	0.000 96	
$\text{CH}_2\text{O}$ 0.000 25	碱性	29.55	0.001 48		0.001 46

注: \* 试样组成中  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (或  $\text{NaHSO}_3$ ) 的摩尔数与  $\text{CH}_2\text{O}$  摩尔数的差值; \*\* 试样组成中  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (或  $\text{NaHSO}_3$ ) 的摩尔数与  $\text{CH}_2\text{O}$  摩尔数的和。

出现这种结果是由于甲醛与亚硫酸盐之间发生了加成反应,一分子甲醛与一分子亚硫酸盐反应,生成一分子亚硫酸氢钠合甲醛,所生成的亚硫酸氢钠合甲醛稳定性提高,在中性条件下不能被  $\text{I}_2$  氧化。因此,在中性条件下,当体系中的亚硫酸盐加入量(摩尔数)小于或等于甲醛的量(摩尔数)时,所有的亚硫酸盐可全部与甲醛反应,没有剩余的亚硫酸盐,因此,试验中  $\text{I}_2$  的消耗量为零;当体系中的亚硫酸盐加入量(摩尔数)大于甲醛的量(摩尔数)时,未与甲醛反应的亚硫酸盐被  $\text{I}_2$  滴定,  $\text{I}_2$  消耗的摩尔数与亚硫酸盐和甲醛的摩尔数的差值相等。而在碱性条件下,

体系中的亚硫酸盐合甲醛以及加成反应剩余的亚硫酸盐或甲醛均能被  $I_2$  氧化,故  $I_2$  消耗的摩尔数为体系中加入的所有还原性物质(甲醛和亚硫酸盐)的摩尔数之和。



### 2.3 滴定方法的改进及应用试验

综上所述,雕白粉中含有亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钠合甲醛、次硫酸氢钠合甲醛等成分,其中亚硫酸氢钠、次硫酸氢钠合甲醛可在中性和碱性条件下被  $I_2$  滴定,而亚硫酸氢钠合甲醛以及次硫酸氢钠合甲醛与  $I_2$  反应后释放的甲醛则在中性条件下不与  $I_2$  反应,只能在碱性下被  $I_2$  滴定。据此,考虑用碘量法进行拔染剂中甲醛含量分析时,可在体系中加入过量(超过甲醛的摩尔数)的亚硫酸钠(由于亚硫酸氢钠的稳定性较差,滴定时采用亚硫酸钠较好),使体系中的甲醛全部转化成亚硫酸氢钠合甲醛。从而能够在中性条件下滴定出体系中的次硫酸氢钠、亚硫酸氢钠和未与甲醛结合的亚硫酸钠,所生成的亚硫酸氢钠合甲醛未被滴定。而在碱性条件下,则可滴定体系中的次硫酸氢钠、亚硫酸氢钠、亚硫酸钠以及亚硫酸氢钠合甲醛等全部还原性成分。碱性滴定中碘消耗量减去中性滴定碘消耗量,即为滴定亚硫酸氢钠合甲醛所用的碘的量。由于亚硫酸氢钠合甲醛分子中亚硫酸氢钠与甲醛为 1:1 配置,且它们的氧化还原当量相等,因此,亚硫酸氢钠合甲醛耗碘量的一半就是甲醛的耗碘量。这就是本文研究改进的甲醛碘量分析法的原理。经试验,滴定时体系中先加入亚硫酸钠后加入碘或先加入碘后加入亚硫酸钠均可。

表3是用保险粉加甲醛模拟雕白粉采用改进的甲醛碘量分析法测定甲醛的试验结果。保险粉学名为联二硫酸钠,与甲醛反应可生成雕白粉:

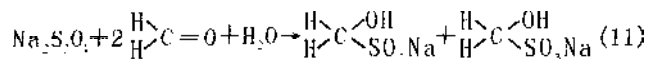


表3 碘量法对模拟雕白粉中甲醛的测定

试验	与 $I_2$ 反应		$Na_2S_2O_3$ 用量/mL	$I_2$ 耗 量/mL	$CH_2O$ 测得 量/g	$CH_2O$ 真实 量/g	相对 误差/%
	温度/ °C	条件					
1	13	中性	42.72	7.28	0.0226	0.0222	1.80
		碱性	12.68	37.32			
2	40	中性	42.70	7.30	0.0225	0.0222	1.35
		碱性	12.70	37.30			
对比	13	中性	50.00	0.00	0.0222	0.0222	0.00
		碱性	35.25	14.75			

试验中试样配制为:0.50g 保险粉,3.00g 亚硫酸钠,1.50g 甲醛,溶至 250mL,吸取 10mL。对比试验中试样为 1.50g 甲醛,溶解至 250mL,吸取 10mL。试验 1 和对比试验中,碘与试样在室温下(13 °C)暗处反应 15min。试验 2 碘与试样在 40 °C 烘箱中反应 15min。表 3 的试验结

果可以看出,所用的分析方法在有还原剂存在的体系中,对于甲醛进行定量测试,可以获得满意的结果,并且方法能够适应在不同季节室温条件下应用。

### 2.4 滴定方法的应用

采用本文所研究的改进的甲醛碘量分析法对不同类型的亚磺型拔染剂进行了甲醛含量定量分析,所用样品为取自印染厂的雕白粉、德科林和雕白剂 H 等,分析结果为雕白粉含甲醛 11.27%(表 4),德科林含甲醛 12.86%(表 5),雕白剂 H 含甲醛为 3.38%(表 6)。并且通过在各拔染剂样品中外加一定量的甲醛的方法,模拟了不同甲醛含量下的分析试验,结果表明,测试值具有良好的线性关系,各测试值与计算值之间的相关性也不错,相对误差比较小。

表4 雕白粉中加入甲醛测试

甲醛加入量/%	0*	1	2	4	8
甲醛含量计算值/%	11.27	12.27	13.27	15.27	19.27
甲醛含量测试值/%	11.27	12.30	13.23	15.21	19.15
相对误差/%	0	0.24	0.30	0.39	0.62

注:\*0表示测试样品中没有外加甲醛,其测试值和计算值均应为样品本身甲醛含量的测试值。表5、表6同。

表5 德科林中加入甲醛测试

甲醛加入量/%	0	1	2	4	8
甲醛含量计算值/%	12.86	13.86	14.86	16.86	20.86
甲醛含量测试值/%	12.86	13.89	14.83	16.71	20.93
相对误差/%	0	0.22	0.20	0.89	0.34

表6 雕白剂H中加入甲醛测试

甲醛加入量/%	0	1	2	4	8
甲醛含量计算值/%	3.38	4.38	5.38	7.38	11.38
甲醛含量测试值/%	3.38	4.41	5.35	7.23	11.36
相对误差/%	0	0.68	0.56	2.03	0.18

## 3 结论

(1) 亚磺型拔染剂中常含有甲醛成分,因还原剂与甲醛共存,常规碘量分析不能定量甲醛含量。

(2) 甲醛与亚硫酸钠可 1:1 定量进行加成反应生成亚硫酸氢钠合甲醛。亚硫酸氢钠合甲醛在中性条件下不能被碘氧化,而在碱性条件下碘可把甲醛氧化成甲酸,把亚硫酸氢钠氧化成硫酸钠,进行定量分析。

(3) 在进行亚磺型拔染剂甲醛含量分析时,体系中加入足量亚硫酸钠,使样品中的甲醛及次硫酸钠合甲醛与碘反应后生成的甲醛全部转变成亚硫酸氢钠合甲醛,而后分别在中性和碱性条件下进行碘量法分析,可在中性下滴定体系中的次硫酸盐和未与甲醛结合的亚硫酸盐,在碱性下滴定全部次硫酸盐、亚硫酸盐以及甲醛,通过计算得出甲醛含量,结果令人满意。

(4) 本方法不需对试样进行提纯,也无需大型测试仪器,适于普通企业实验室应用。

衣到外套无所不入,而其穿着规范与礼仪也同时进入。这个新体系的建立不仅仅停留在品种引进的表面,而已深入到衣生活方式转变的内层中。这对于国人来说是全新的甚至是陌生的,因此才出现了对于商品广告的巨大需求。结果是出现了大量西式衬衫、玻璃皮带、游泳衣等新生事物的广告。反过来说,这些新品种也正是依赖于报刊广告的强大辐射力而盛行起来。

二是流行观念的建立。长期以来传统中装基本形制变化不大,因而可以讲究“传代”。但民国之后,城市妇女带头翻起了日新月异的时髦行头。随之服装广告也闻风而动——“美亚绸缎”的画面人物就采用了改良旗袍、西式外套、烫发与高跟鞋的装束,这是20世纪30与40年代的时尚;作为背景的一辆小汽车,暗示了一种新潮高级的生活方式;尤其是作为文案策划而特别强调“新型出品,每月一种”,以显示其新产品的层出不穷,来应对时尚“流行”的不断更迭出新(图4)。



图4 1940年《永安月刊》上的“美亚绸缎”广告

相反,就本土的传统服装而言,其主要加工途径还是成衣铺与女红,这个部分对于广告的需求仍然相对薄弱,因为它已经在消费群体中扎下了根。也就是说,中西两种不同的服装消费方式在民国时期对于广告的需求也有所不同。

### 3.3 文化根基的“西化”

宏观上,在“五四”新文化运动之后,中国知识分子对传统的思想根基产生了动摇。他们在思考中华民族的复兴之路时,颠覆了数千年的儒家思想的主流,而请来西方的德先生与赛先生试图替换之。陈独秀等人以《新青年》为园地,林语堂等人以《西风》为园地,传播包括美育在内的西方文明。张竞生等人又以《美的服装与裸体》等著述将这些理论转化到对于服装穿着行为的具体指导中。

微观上,广告创意本身的艺术与逻辑支撑也已相当西化。“皇后牌”绒线的皇后头像是金发碧眼,“敦庆隆”的标志形象居然是有翅膀的天使(图5)。大名鼎鼎的“美亚绸缎”还在《墨梯》年刊上发布了英文版的

广告,另一家专营“女饰商店”则干脆起了英文店名“Beauty Shop”。这表明民国时期服装广告的文化之根已经是花开两朵——一朵仍然是本土的民族,但已显颓势;另一朵则是外来的、西洋的,其通过移植或嫁接的方式而进入,并已显强势。

## 4 结语

报刊具有定期的、连续的特点,又具有通俗的、大众的特点,曾经作为广告媒介之王是理所当然的。其读者广泛而稳定,又由于读者喜欢传阅的缘故,而使得其受众面往往会大于其发行量。同时民国时期的报刊服装广告制作精良,构思新颖,达到了相当高的水平,是中国近代广告史上的一座高峰。

今天的报刊服装广告由于过分依赖于计算机技术的形式与处理,而在文案与画面的构思创意上显得比较平淡。因此研究民国时期报刊服装广告的动力之一是复原当时服装行业在营销与广告方面繁荣昌盛的原貌,动机之二就是借鉴其文案与创意,而使今天的服装广告在创意上更加丰富生动、在效果上更加打动人心,从而达到使潜在的消费者转化为现实消费者的目的。

参考文献:

- [1] 刘林清. 现代广告学[M]. 2版. 北京: 经济管理出版社, 2002: 27.
- [2] 佚名. 云裳广告赞美诗[J]. 上海画报, 1927(11): 3.
- [3] 佚名. BMK 现成西装广告文案[J]. 文汇报, 1947(3): 16.

上接第43页

(5) 由于本方法以钠盐型的雕白粉为基础研究而得,从原理上说也适用于锌盐、钙盐等其他亚磺型拔染剂的应用。同时,建议作相关应用时进行必要的相应研究。

参考文献:

- [1] GB18401—2003国家纺织产品基本安全技术规范[S].
- [2] 刘正超. 染化药剂[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1984.
- [3] GB5544—85树脂整理剂中游离甲醛含量的测定方法[S].
- [4] 陈荣圻, 王建平. 禁用染料及其代用[M]. 北京: 中国纺织出版社, 1998.
- [5] GB/T 2912.1—1998 GB/T 2912.2—1998纺织品甲醛测定[S].



图5 1928年《北洋画报》上的“敦庆隆”广告