



中华人民共和国国家标准

GB/T 31040—2025

代替 GB 31040—2014

混凝土外加剂中残留甲醛的测试方法

Test methods of residual formaldehyde from the concrete admixtures

2025-10-05 发布

2026-08-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB 31040—2014《混凝土外加剂中残留甲醛的限量》，与 GB 31040—2014 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了范围(见第1章,2014年版的第1章)；
- b) 删除了混凝土外加剂中残留甲醛的限量要求(见2014年版的第4章)；
- c) 增加了“测试条件”一章(见第4章)；
- d) 增加了“高效液相色谱法”一章(见第6章)；
- e) 删除了“检验规则”一章(见2014年版的第6章)；
- f) 增加了“测试报告”一章(见第8章)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国建筑材料联合会提出。

本文件由全国水泥制品标准化技术委员会(SAC/TC 197)归口。

本文件起草单位：苏州混凝土水泥制品研究院有限公司、苏州混凝土水泥制品研究院检测中心有限公司、广东省水利水电第三工程局有限公司、中国电建集团西北勘测设计研究院有限公司、安徽建工检测科技集团有限公司、宁波新力建材科技有限公司、运城市综合检验检测中心、广州广检建设工程检测中心有限公司、浙江五龙新材股份有限公司、上海建工集团股份有限公司、镇江市建设工程质量检测中心有限公司、苏州市中信节能与环境检测研究发展中心有限公司、苏州二建建筑集团有限公司、泰州市泰建建设工程检测有限公司、江苏博思通新材料有限公司、中铁二十局集团第三工程有限公司、科之杰新材料集团有限公司、中铁北京工程局集团有限公司、百盛联合集团有限公司、招商局重庆公路工程检测中心有限公司、中国建筑第八工程局有限公司、中铁城建集团第一工程有限公司、合肥工大工程试验检测有限责任公司、中铁十七局集团城市建设有限公司、中铁二十一局集团有限公司、中铁上海工程局集团有限公司、中国铁建大桥工程局集团有限公司、中铁七局集团第三工程有限公司、宁夏中测计量测试检验院(有限公司)、佛山环球电力设备有限公司、中铁十四局集团建筑工程有限公司、中电建(广东)工程监测检测技术有限公司、中核华辰建筑工程有限公司、中国十七冶集团有限公司、中交一公局第七工程有限公司、中铁二十局集团第四工程有限公司、中交二航武汉港湾新材料有限公司、中交一航局第三工程有限公司、中建一局集团建设发展有限公司、中国安能集团第三工程局有限公司、安徽中宝建材科技有限公司、中铁十五局集团城市轨道交通工程有限公司、中核混凝土股份有限公司、中铁十九局集团第六工程有限公司、中交一公局集团有限公司、海南丰业实业有限公司、山西宇昕建材产业技术研究院有限公司、广东和谐电力通信科技有限公司、苏州热工研究院有限公司、中铁十一局集团第一工程有限公司、西部铁建工程材料科技有限公司、中铁七局集团西安铁路工程有限公司、北京时代思动科技有限公司、中国建筑第五工程局有限公司、中国建筑第二工程局有限公司、中铁二十二局集团第四工程有限公司、成都同新房地产开发有限公司、中铁二十五局集团有限公司西北分公司、中交二航局第三工程有限公司、中铁六局集团广州工程有限公司、中铁建设集团有限公司、华谱科仪(北京)科技有限公司、嘉兴大学、东莞市钟鸣建筑科技有限公司。

本文件主要起草人：李龙梓、宋秋磊、田寅、卫琳、吕凯、卢俊、周恒、葛道文、郭学武、陈伟、聂清念、

丁继英、陈沙峰、左俊卿、刘光明、涂国土、李新献、贺晶晶、李鸿均、李亮、张文格、刘卫未、杨润来、李江龙、沙伟军、彭先兵、邓稚川、曹鑫铖、夏如茜、王恒、雷震、程彦、杨林、李鹏、李格丽、汪本刚、孙明海、贵宾、杨冬玲、韦平云、陈金、田忠先、李贵鑫、蔡宪功、吉友华、甄宗强、李广俊、陶琦、吕彪、朱新斌、马骁赟、何昌杰、李建旺、邓寿军、柳旭峰、张利军、胡凯伟、金仁才、唐庚时、魏武巍、唐力、林福生、谷巨龙、郭张锋、杨位珂、陈向军、沈方明、张熙春、孙超渊、余志勋、黄秀珠、杨青、何凯锋、李鹏举、黄殿武、连媛、金青、廖开星、吴剑剑、陈德、陆红杰、梁迪、孙悦锋、王星光、林佐江、辛雪。

本文件于 2014 年首次发布，本次为第一次修订。

混凝土外加剂中残留甲醛的测试方法

警告：使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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

本文件规定了混凝土外加剂中残留甲醛的测试方法和测试报告。
本文件适用于混凝土外加剂中残留甲醛的测试。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8075—2017 混凝土外加剂术语
- GB/T 8077—2023 混凝土外加剂匀质性试验方法

3 术语和定义

GB/T 8075—2017 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

混凝土外加剂 concrete admixture

在混凝土拌制之前或拌制过程中加入的，用以改善新拌混凝土和（或）硬化混凝土性能，一般情况下掺量不超过胶凝材料质量 5% 的材料。

[来源：GB/T 8075—2017，第 2 章，有修改]

3.2

残留甲醛 residual formaldehyde

混凝土外加剂中以游离态存在的甲醛和聚甲醛解聚的甲醛。

4 测试条件

测试环境的温度 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，相对湿度 $(50 \pm 10)\%$ 。

5 乙酰丙酮分光光度法（基准法）

5.1 原理

采用蒸馏的方法将样品中的残留甲醛蒸出。在 pH 为 6 的乙酸-乙酸铵缓冲溶液中，馏分中的甲醛

与乙酰丙酮在加热的条件下反应生成稳定的黄色络合物,冷却后在波长 412 nm 处进行吸光度测试。根据标准工作曲线,计算试样中的残留甲醛含量。

5.2 试剂

5.2.1 应采用已确认为分析纯的试剂,所用水符合 GB/T 6682—2008 中三级水的规定。所用溶液应按照 GB/T 601 中的规定进行配制。

5.2.2 乙酸铵。

5.2.3 冰乙酸:1.055 g/mL。

5.2.4 乙酰丙酮:0.975 g/mL。

5.2.5 碘溶液:(1/2 I₂)的浓度为 0.1 mol/L。

5.2.6 氢氧化钠溶液:1 mol/L。

5.2.7 盐酸溶液:1 mol/L。

5.2.8 硫代硫酸钠标准溶液:0.1 mol/L,并按照 GB/T 601 进行标定。

5.2.9 淀粉。

5.2.10 甲醛溶液:质量分数为 37%~40%。

5.3 仪器设备

5.3.1 蒸馏装置:容量 100 mL 蒸馏瓶、500 mL 蒸馏瓶、冷凝管、馏分接收器

5.3.2 具塞刻度管:容量 50 mL(与 5.3.1 中馏分接收器为同一容器)。

5.3.3 容量瓶:容量 50 mL、100 mL、1 000 mL。

5.3.4 分度吸量管:容量 1 mL、5 mL、10 mL、20 mL、25 mL, A 级。

5.3.5 加热设备:电加热套、水浴锅。

5.3.6 分析天平:分度值为 0.000 1 g。

5.3.7 分光光度计。

5.4 测试步骤

5.4.1 溶液配制

5.4.1.1 乙酰丙酮溶液(体积分数 0.25%):称取 25 g 乙酸铵(5.2.2),加适量水溶解,加 3 mL 冰乙酸(5.2.3)和 0.25 mL 已蒸馏过的乙酰丙酮试剂(5.2.4),移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,调整 pH 为 6。此溶液于 2℃~5℃贮存,可贮存 30 d。

5.4.1.2 淀粉溶液(10 g/L):称取 1 g 淀粉,用少量水调成糊状,倒入 100 mL 沸水中,呈透明溶液,临时配制。

5.4.1.3 甲醛标准储备溶液:移取 2.8 mL 甲醛溶液(5.2.10),置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。也可直接使用已知浓度的有证甲醛标准储备溶液。

5.4.1.4 甲醛标准储备溶液的标定:移取待标定的甲醛标准储备溶液 20 mL(*V*)于碘量瓶中,准确加入 25 mL 碘溶液(5.2.5),再加入 10 mL 氢氧化钠溶液(5.2.6),摇匀,于暗处静置 15 min 后,加 11 mL 盐酸溶液(5.2.7),用硫代硫酸钠标准溶液(5.2.8)滴定至淡黄色,加 1 mL 淀粉溶液(5.4.1.2),继续滴定至蓝色刚刚消失为终点,记录所耗硫代硫酸钠标准溶液体积 *V*₂(mL)。同时做空白样,记录所耗硫代硫酸钠标准溶液体积 *V*₁(mL)。按公式(1)计算甲醛标准储备溶液的浓度。

$$\rho_1 = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times M}{V} \dots\dots\dots (1)$$

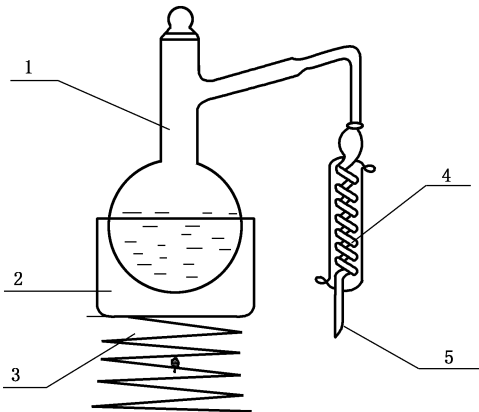
- 式中：
- ρ_1 ——甲醛标准储备溶液的浓度,单位为克每升(g/L)；
 - V_1 ——空白样滴定所耗的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL)；
 - V_2 ——甲醛标准储备溶液标定所耗的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL)；
 - C ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)；
 - M ——甲醛摩尔质量的 1/2,取值为 15,单位为克每摩尔(g/mol)；
 - V ——移取待标定的甲醛标准储备溶液体积,取值为 20,单位为毫升(mL)。

5.4.1.5 甲醛标准溶液:移取 10 mL 标定过的甲醛标准储备溶液(5.4.1.3),置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液不稳定,应现配现用。

5.4.2 标准工作曲线

取数支具塞刻度管(5.3.2),分别移入 0 mL、0.2 mL、0.5 mL、1.0 mL、3.0 mL、5.0 mL、8.0 mL 甲醛标准溶液(5.4.1.5),加水稀释至刻度,加入 2.5 mL 乙酰丙酮溶液(5.4.1.1),摇匀。在 60 ℃ 恒温水浴中加热 30 min,取出后冷却至室温,用 10 mm 比色皿(以水为参比)在分光光度计(5.3.7)上于 412 nm 波长处测试吸光度。以具塞刻度管中的甲醛质量(mg)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,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 0.995,否则应重新绘制新的标准工作曲线。

5.4.3 残留甲醛含量测试



- 标引序号说明：
- 1——蒸馏瓶；
 - 2——加热装置；
 - 3——升降台；
 - 4——冷凝管；
 - 5——连接接收装置。

图 1 蒸馏装置示意图

5.4.3.1 称取搅拌均匀后的试样 2 g(m_1),精确至 0.001 g。置于 50 mL 的容量瓶中,加水摇匀,稀释至刻度。再用分度吸量管移取 10 mL 容量瓶中的试样水溶液,置于已预先加入 10 mL 水的蒸馏瓶(5.3.1)中,在馏分接收器(5.3.1)中预先加入适量的水,浸没馏分出口,馏分接收器(5.3.1)的外部用冰水浴冷却,蒸馏装置见图 1。加热蒸馏,使试样蒸至近干,取下馏分接收器(5.3.1),用水稀释至刻度,待测。

注：若待测试样在水中不易分散,则直接称取搅拌均匀后的试样 0.4 g,精确至 0.001 g,置于已预先加入 20 mL 水的蒸馏瓶中,轻轻摇匀,再进行蒸馏过程操作。

5.4.3.2 在已定容的馏分接收器(5.3.1)中加入 2.5 mL 乙酰丙酮溶液(5.4.1.1),摇匀。在 60 ℃ 恒温水浴中加热 30 min,取出后冷却至室温,用 10 mm 比色皿(以水为参比)在分光光度计(5.3.7)上于 412 nm 波长处测试吸光度。同时在相同条件下用水做空白样,测得空白样的吸光度。

5.4.3.3 将试样的吸光度减去空白样的吸光度,在标准工作曲线上查得相应的甲醛质量 m 。

5.4.3.4 如果试验溶液中甲醛含量超过标准工作曲线最高点,需重新蒸馏试样,并稀释后再进行测试。

5.4.3.5 进行两份试样的平行测定,以两次试验的平均值为最终测试结果。

5.5 结果计算

残留甲醛含量以质量分数表示,按公式(2)计算,精确至 0.1 mg/kg。

$$w = \frac{m}{m_1} \times f \times w_s^{-1} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w ——残留甲醛含量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

m ——从标准工作曲线上查得的甲醛质量,单位为毫克(mg)。

m_1 ——样品质量,单位为克(g)。

f ——稀释因子。若按照上述方法操作,则 $f=5$ (从 50 mL 试样中取 10 mL 蒸馏,故取 5);若试验溶液中甲醛含量超过标准曲线最高点,需重新蒸馏并稀释时, f 按照实际稀释倍数取值。

w_s ——混凝土外加剂的含固量,以百分数表示。按 GB/T 8077—2023 的 7.1 进行测定。

5.6 检出限

乙酰丙酮分光光度法的检出限为 5 mg/kg。

6 高效液相色谱法(代用法)

6.1 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的甲醛。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进行检测。根据标准工作曲线,计算试样中残留甲醛含量。

6.2 试剂

6.2.1 应采用已确认为分析纯的试剂。所用溶液应按照 GB/T 601 中的规定进行配制。

6.2.2 乙腈:HPLC 级。

6.2.3 水:符合 GB/T 6682—2008 中一级水的规定。

6.2.4 浓磷酸:质量分数为 85%。

6.2.5 2,4-二硝基苯肼(DNPH)。

6.3 仪器设备

6.3.1 高效液相色谱仪(HPLC):配有紫外或二极管阵列检测器。

6.3.2 分析天平:分度值为 0.000 1 g。

6.3.3 超声波提取仪。

6.3.4 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。

6.3.5 容量瓶:容量 10 mL、25 mL、100 mL、1 000 mL。

6.3.6 分度吸量管:容量 0.2 mL、1 mL、5 mL、10 mL,A 级。

6.3.7 微孔有机滤膜:孔径 0.22 μm。

6.4 色谱条件

6.4.1 色谱柱:宜采用 C18 反相柱,5.0 μm。

6.4.2 柱温:25℃。

6.4.3 流速:1.0 mL/min。

6.4.4 进样量:20 μL。

6.4.5 检测波长:355 nm。

6.4.6 流动相:流动相 M 为含 0.1%磷酸的乙腈溶液,流动相 N 为含 0.1%磷酸的水溶液。

6.4.7 梯度淋洗程序,见表 1。

表 1 梯度淋洗程序

时间/min	流动相 M 占比/%	流动相 N 占比/%
0~20	55	45
21~26	100	0
27~32	55	45

6.5 测试步骤

6.5.1 溶液配制

6.5.1.1 甲醛标准溶液:移取 1.0 mL 标定过的甲醛标准储备溶液(5.4.1.3),置于 100 mL 容量瓶中,用乙腈(6.2.2)稀释至刻度,混合均匀。此溶液不稳定,应现配现用。

6.5.1.2 衍生化试剂:2,4-二硝基苯肼(DNPH)溶液,称取 1 g DNPH 置于 100 mL 棕色容量瓶中,用浓磷酸(6.2.4)稀释至刻度,摇匀。此溶液不稳定,应现配现用。

6.5.2 标准工作曲线

6.5.2.1 用分度吸量管(6.3.6)分别移取 0 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 甲醛标准溶液(6.5.1.1)于 10 mL 容量瓶中,用乙腈(6.2.2)稀释至刻度,混合均匀,配制成甲醛标准工作溶液。

6.5.2.2 用分度吸量管(6.3.6)分别移取 4.0 mL 甲醛标准工作溶液、4.0 mL 水、0.4 mL 衍生化试剂(6.5.1.2),于 10 mL 离心管中混合均匀,密闭管盖,在(23±2)℃环境中避光放置 24 h 进行衍生化。用微孔有机滤膜(6.3.7)过滤,保留滤液 A。

6.5.2.3 按照色谱条件测定滤液 A,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,扣除不加标准工作溶液的 2,4-二硝基苯肼的峰面积为纵坐标,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 0.995,否则应重新绘制新的标准工作曲线。

6.5.3 残留甲醛含量测试

6.5.3.1 称取搅拌均匀的试样 2.5 g(m_2),精确至 0.001 g。置于 25 mL 容量瓶中,用乙腈稀释,充分搅拌使试样分散均匀,制成试样溶液,并记录定容体积 V_3 。用超声波提取仪超声提取 10 min 后,用分度吸量管(6.3.6)移取适量上述溶液于离心管中,在离心机(6.3.4)中以转速为 5 000 r/min,离心

30 min, 取上清液 B。

6.5.3.2 用分度吸量管(6.3.6)分别移取 4.0 mL 清液 B、4.0 mL 水、0.4 mL 衍生化试剂(6.5.1.2)于 10 mL 离心管中混合均匀, 密闭管盖, 在 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 环境中避光放置 24 h 进行衍生化。若衍生化后产生不溶物, 可通过离心获得上层清液。衍生后溶液用微孔有机滤膜过滤, 保留滤液 C 进行测试。

6.5.3.3 用水代替试样做空白试验, 重复进行高效液相色谱分析, 测得峰面积。

6.5.3.4 以扣除空白试验的 2,4-二硝基苯腙的峰面积定量, 通过标准工作曲线得出甲醛质量浓度 C_3 。

6.5.3.5 如果试验溶液中甲醛含量超过标准曲线最高点, 需适当降低称样量重新测试。

6.5.3.6 进行两份试样的平行测定, 以两次试验的平均值为最终测试结果。

6.6 结果计算

残留甲醛含量以质量分数表示按公式(3)计算, 精确至 0.1 mg/kg。

$$w = \frac{\rho_2 \times V_3}{m_2} \times w_s^{-1} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

ρ_2 ——从标准曲线中获得的甲醛质量浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

V_3 ——试样溶液的定容体积的数值, 单位为毫升(mL);

m_2 ——试样质量, 单位为克(g)。

6.7 检出限

高效液相色谱法的检出限为 1.5 mg/kg。

7 精密度

7.1 重复性

当测试结果不大于 100 mg/kg 时, 两次测试结果的差值应不大于 10 mg/kg; 当两次测试结果大于 100 mg/kg 时, 两次测试结果的相对偏差应不大于 5%。

7.2 再现性

当测试结果不大于 100 mg/kg 时, 两次测试结果的差值应不大于 20 mg/kg; 当两次测试结果大于 100 mg/kg 时, 两次测试结果的相对偏差应不大于 10%。

8 测试报告

测试报告至少应载明以下内容:

- 样品名称、编号和数量;
- 本文件编号;
- 采用的测试方法;
- 测试日期;
- 测试结果: 每个试样测试的单个值和算术平均值;
- 观察到的异常现象。

