



中华人民共和国国家标准

GB/T 39113—2020/ISO 20536:2017

鞋类 鞋类和鞋类部件中存在的限量物质 苯酚的测定

**Footwear—Critical substances potentially present in footwear and footwear
components—Determination of phenol**

(ISO 20536:2017, Footwear—Critical substances potentially present in
footwear and footwear components—Determination of phenol in footwear
materials, IDT)

2020-10-21 发布

2021-05-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
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。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 20536:2017《鞋类 鞋类和鞋类部件中存在的限量物质 鞋材中苯酚的测定》。

与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

——GB/T 12810—1991 实验室玻璃仪器 玻璃量器的容量校准和使用方法(ISO 4787:1984, IDT)

本标准做了下列编辑性修改：

——为与现有国内鞋类标准体系一致,将标准名称改为《鞋类 鞋类和鞋类部件中存在的限量物质 苯酚的测定》；

——资料性附录 A 增加了 A.4,引出图 A.1。

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这些专利的责任。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国制鞋标准化技术委员会(SAC/TC 305)归口。

本标准起草单位:中国皮革制鞋研究院有限公司、浙江奥康鞋业股份有限公司、中国皮革和制鞋工业研究院(晋江)有限公司。

本标准主要起草人:施一苇、王振滔、孟红伟、王进权、冉美玲。

鞋类 鞋类和鞋类部件中存在的限量物质 苯酚的测定

警示——本标准的使用者应该有正规实验室的工作经验。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。

1 范围

本标准规定了鞋类及鞋类部件中苯酚的测定方法。

本标准适用于除金属外的所有鞋类部件。

注：ISO/TR 16178:2012 中的表 1 给出了本检测方法所涉及的材料定义。

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。

ISO 4787 实验室玻璃仪器 测定体积的仪器 供使用和容量的试验方法 (Laboratory glassware—Volumetric instruments—Methods for testing of capacity and for use)

3 术语与定义

本标准中没有列出术语和定义。

ISO 和 IEC 维护的用于标准化的术语数据库地址如下：

——IEC 电子开发平台：<http://www.electropedia.org/>

——ISO 在线浏览平台：<http://www.iso.org/obp>

4 原理

将样品切成小块，用体积比 80/20 的甲苯/丙酮混合溶液在 60 ℃ 的密闭瓶中超声萃取 1 h。

提取液经气相色谱/质谱 (GC-MS) 进行分析。

本方法使用萃取替代物 (苯酚-D6)，在萃取步骤之前添加并与目标化合物同样地进行定量。萃取替代物用于监测萃取率和计算回收率。

蒎-D10 被用作内标，并在色谱分析之前加入到进样瓶中 (样品和校准)。内标用于校正校准曲线。

5 试剂和材料

5.1 化学药品

本标准中提及的物质应以限定的纯度使用：

——用于标准的产品纯度在 95 % 以上；

——溶剂为分析纯。

5.1.1 苯酚 CAS:108-95-2 (目标化合物)。

5.1.2 苯酚-D6 CAS:13127-88-3(萃取替代物)。

5.1.3 蒎-D10 CAS:1719-06-8(内标物)。

5.1.4 甲苯 CAS:108-88-3(溶剂)。

5.1.5 丙酮 CAS:67-64-1(溶剂)。

5.1.6 甲苯/丙酮体积比为 80/20 的混合液(混合萃取液)。

混合物的组成是以体积为基础的。例如,为制备 100 mL 的混合物,需将 80 mL 甲苯和 20 mL 丙酮混合。

5.1.7 甲醇 CAS:67-56-1(溶剂)。

5.2 储备液

5.2.1 内标—蒎-D10—储备液(1 000 mg/L)

称取 10 mg 蒎-D10 于 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容。然后将配制好的溶液转移到配聚四氟乙烯(PTFE)塞子的 10 mL 棕色小瓶中,并在 4 ℃ 储存。

5.2.2 内标—蒎-D10—工作液(10 mg/L)

制备储备液(5.2.1)1 : 100 的稀释液。例如,取 100 μ L 储备液于 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容。

5.2.3 萃取替代物—苯酚-D6—储备液(1 000 mg/L)

称取 10 mg 苯酚-D6 于 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容。然后将配制好的溶液转移到配 PTFE 塞子的 10 mL 棕色小瓶中,并储存在 4 ℃。

5.2.4 萃取替代物—苯酚-D6—工作液(10 mg/L)

制备储备液(5.2.3)1 : 100 的稀释液。例如,取 100 μ L 储备液于 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容。

5.2.5 目标化合物—苯酚—储备液(1 000 mg/L)

称取 10 mg 苯酚于 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容。然后将配制好的溶液转移到配 PTFE 塞子的 10 mL 棕色小瓶中,并储存在 4 ℃。

5.2.6 苯酚+苯酚-D6—校准中间液(10 mg/L)

取 100 μ L 萃取替代物储备液(5.2.3)和目标化合物储备液(5.2.5)于 10 mL 容量瓶中,用甲苯/丙酮(80/20)的混合液定容。

5.2.7 苯酚+苯酚-D6—校准工作液(1 mg/L)

取 1 000 μ L 校准中间液(5.2.6)于 10 mL 容量瓶中,用甲苯/丙酮(80/20)的混合液定容。

6 仪器

实验室常用设备和以下设备,以及符合 ISO 4787 的实验室玻璃器皿。

6.1 分析天平,精度至少为 0.1 mg。

6.2 玻璃瓶,可密闭,40 mL。

6.3 超声波水浴,可控温。

6.4 聚四氟乙烯膜过滤器,孔径宽度为 0.45 μ m。

- 6.5 2 mL 样品瓶,聚四氟乙烯盖。
- 6.6 20 mL 样品瓶,聚四氟乙烯盖。
- 6.7 配质量选择性检测器(MSD)的气相色谱仪,或已被证实可用于此分析的其他色谱技术。

7 取样

鞋中的帮面、复合衬里和内垫应进行测试。

试样由单一材料(皮革、织物或聚合物)组成。同质的织物、皮革和聚合物样品切割成碎片,边长不超过 5 mm。

样品不宜进行研磨,因为研磨会导致苯酚挥发性损失。

8 试验方法

8.1 萃取

称取 1 g 样品于 20 mL 玻璃瓶中(6.6)。然后加入 9.8 mL 的混合萃取液(5.1.6)和 200 μ L 的萃取替代物工作液(5.2.4)。

在(60 \pm 5) $^{\circ}$ C下超声萃取(60 \pm 2)min。

注:已证实丙酮作为萃取溶剂是有效的。然而,其较高的极性(与混合萃取液相比)可造成萃取液中大量的共萃取化合物(如染料或其他极性化合物如乙二醇),这些可能干扰分析。

有些聚合材料会溶解于混合萃取液而使定量出现问题。这种情况下,可以用甲醇进行沉淀。加入 20 mL 甲醇(5.1.7)沉淀至少 5 min,必要时,用 0.45 μ m 的 PTFE 膜过滤器过滤。

8.2 分析

取 1 mL 所得萃取液,加入 50 μ L 的内标工作液(5.2.2)。

根据第 9 章,用 GC-MS(6.7)进行分析。

8.3 校准

出于实际的原因,用含有目标化合物和萃取替代物的溶液进行校准。

在线性范围内至少 5 个不同浓度的测量点。直接用 2 mL 的样品瓶进行校准,见表 1。

表 1 校准溶液

标准	L1	L2	L3	L4	L5
校准工作液体积/ μ L (5.2.7)	50	100	250	500	1 000
混合萃取液体积/ μ L(5.1.6)	950	900	750	500	0
苯酚和苯酚-D6 浓度/(μ g/L)	50	100	250	500	1 000
内标工作液体积/ μ L(5.2.2)	50				
内标液浓度/(μ g/L)	500				

9 GC-MS 测定

9.1 测量方法

除了附录 A 中描述的方法外,其他分析方法如果达到可比精度和定量限(9.3.1)也可以使用。

应使用表 2 中给出的离子。
附录 A 中给出了实例。

表 2 监测离子

化合物	离子
苯酚	94
	66
苯酚-D6	99
	71
萘-D10	188

9.2 定量

9.2.1 校准曲线

利用式(1)中(A_e/A_{is})和(C_e/C_{is})的比率建立线性回归函数:

$$\frac{A_e}{A_{is}} = a \times \left(\frac{C_e}{C_{is}} \right) + b \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- A_e ——基于监测离子的目标苯酚的峰面积;
- A_{is} ——基于监测离子的萘-D10 的峰面积;
- C_e ——苯酚在校准工作曲线中的浓度,单位为微克每升(μg/L);
- C_{is} ——萘-D10 在校准工作曲线中的浓度,单位为微克每升(μg/L);
- a ——线性函数的斜率;
- b ——校准曲线的纵坐标截距。单位取决于计算值。

苯酚-D6 应进行同样的计算。

9.2.2 回收率

使用萃取替代物后通过式(2)计算萃取率:

$$R(\%) = \frac{C_{\text{计算值}}}{C_{\text{理论值}}} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- C_{计算值} ——萃取后分析的样品中苯酚-D6 浓度;
- C_{理论值} ——萃取前最初引入的苯酚-D6 浓度(10 mg/L 的 200 μL 溶液加入到 10 mL 的萃取混合物中,这种情况下 C_{理论值} 是 200 μg/L)。

如果提取率低于 75%或高于 125%,则应重新分析样品。

9.2.3 苯酚含量的测定

按式(3)计算苯酚的含量,以质量分数 W(mg/kg)表示:

$$W = (V/m) \times \frac{\left(\frac{A_{ech}}{A_{is}} - b \right)}{a} \times C_{is} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

W ——样品中苯酚的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

V ——用于萃取的萃取混合物的体积，单位为毫升(mL)(大多数情况下，其值等于 10 mL)；

m ——试样的质量，单位为千克(kg)；

A_{ech} ——样品中苯酚的峰面积；

A_{is} ——样品中蒽-D10 的峰面积；

C_{is} ——样品中蒽-D10 的浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

a ——9.2.1 中确定的线性函数的斜率；

b ——9.2.1 中确定的校准曲线的纵坐标截距。

9.3 测量方法性能

9.3.1 GC-MS 方法的定量限

考虑到 1 g 的样品质量和 10 mL 的萃取体积，该方法的定量限应为 0.5 mg/kg。

萃取液在温和的氮气流下浓缩至 1 mL，可降低定量限。

9.3.2 实验室间的试验

附录 B 给出了实验室间试验的结果。

10 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 本标准编号；
- b) 试验日期；
- c) 对测试样品的详细描述；
- d) 测试的材料类型(见第 7 章)；
- e) 如果必要，试验前的储存条件；
- f) 依据 9.2.3 计算出的萃取苯酚的含量；
- g) 与本标准的任何偏离。

附 录 A
(资料性附录)
设备试验方法示例

A.1 通则

通过配有单四级杆/MS的气相色谱/质谱仪,在SIM/SCAN同步模式下分析苯酚和苯酚-D6。

A.2 色谱条件

色谱柱:DB-5MS(或相当于5%苯基-95%二甲基聚硅氧烷)。

尺寸:30 m×0.25 mm×0.25 μm。

载气:线性流速为36 cm/s的氦气。

柱温箱:

在50℃保持1 min。

以15℃/min升至245℃。

在4 min内以25℃/min升至300℃。

进样器:在265℃脉冲不分流模式下,注入1 μL体积。

脉冲压力:1.5 min内120 kPa。

分流:1.5 min时60 mL/min。

注:为了更好地分离甲苯和苯酚,可以使用一种更具有极性的柱,例如DB-35(35%苯基)、VF-17(50%苯基)或DB-WAX(100%聚乙二醇)。

A.3 检测条件

传输线:280℃。

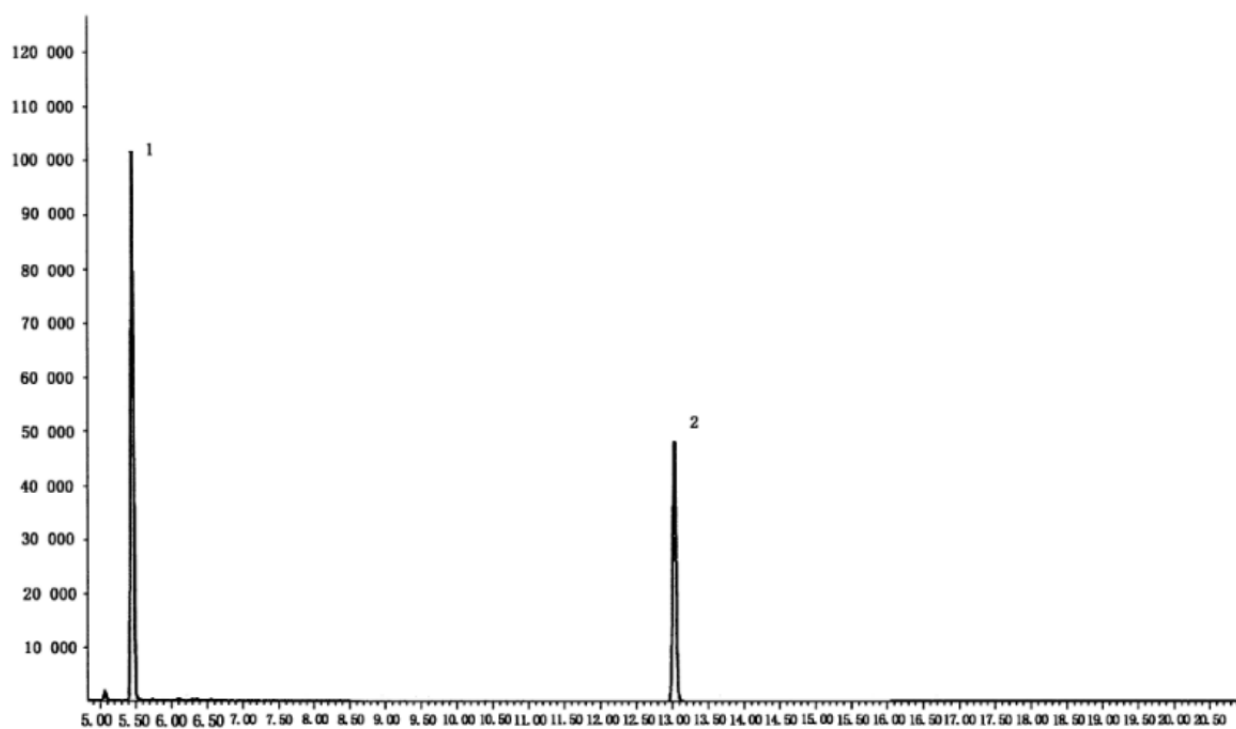
在SIM/SCAN模式同步下工作的单四极MS。

质量扫描范围介于50 m/z 和300 m/z 之间。

SIM模式聚焦的离子如表2所示。

A.4 示例

按照以上色谱条件和检测条件,苯酚和内标物标准溶液(500 μg/L)的总离子色谱图见图A.1。



说明:

1——苯酚和苯酚-D6;

2——萘-D10。

图 A.1 标准物 500 $\mu\text{g/L}$ 下的总离子色谱图(TIC)

附 录 B
(资料性附录)
实验室间试验的结果

从两次独立的实验室间试验获得的结果见表 B.1。

表 B.1 来自试验的精确数据

材 料	ILT 日期	实验室数量	平均值 ^a mg/kg	稳健标准差 ^a mg/kg	不确定度, $u(x)$ ^a mg/kg
织物	06/2015	9	13.2	0.7	3.1
皮革	03/2016	7	15.3	1.9	0.9
皮革	03/2016	7	12.5	1.6	0.8
涂层织物	03/2016	9	15.1	4.4	1.8
注：ILT——实验室间试验。					
^a 根据 ISO 13528:2015 的附录 C,使用了一个稳健算法。					

参 考 文 献

- [1] ISO/TR 16178:2012 Footwear—Critical substances potentially present in footwear and footwear component
- [2] ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
鞋类 鞋类和鞋类部件中存在的限量物质
苯酚的测定

GB/T 39113—2020/ISO 20536:2017

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 18 千字
2020 年 10 月第一版 2020 年 10 月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-65681 定价 18.00 元



GB/T 39113-2020

打印日期: 2020年10月30日



库七七 www.kqgw.com 提供下载