



中华人民共和国国家标准

GB/T 38405—2019

皮革和毛皮 化学试验 短链氯化石蜡的测定

Leather and fur—Chemical tests—Determination of
short-chain chlorinated paraffins

[ISO 18219:2015, Leather—Determination of chlorinated hydrocarbons in leather—
Chromatographic method for short-chain chlorinated paraffins (SCCP), MOD]

2019-12-31 发布

2020-07-01 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。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 18219:2015《皮革 皮革中氯代烃类化合物的测定 色谱法测定短链氯化石蜡(SCCP)》。

本标准与 ISO 18219:2015 相比在结构上有较多调整,附录 A 给出了本标准与 ISO 18219:2015 的章条编号对照一览表。

本标准与 ISO 18219:2015 相比存在技术性差异,附录 B 给出了相应技术性差异及其原因一览表。

为便于使用,本标准还做了下列编辑性修改:

——将标准名称改为《皮革和毛皮 化学试验 短链氯化石蜡的测定》。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国皮革工业标准化技术委员会(SAC/TC 252)归口。

本标准起草单位:四川大学、中国皮革制鞋研究院有限公司、四川出入境检验检疫局检验检疫技术中心、国家皮革质量监督检验中心(浙江)、浙江通天星集团股份有限公司、广东新虎威实业投资有限公司。

本标准主要起草人:林炜、桑军、俞凌云、任可帅、徐晔、王春华、叶永彬、郑建棠、陈萌。

皮革和毛皮 化学试验

短链氯化石蜡的测定

1 范围

本标准规定了皮革和毛皮中 $C_{10} \sim C_{13}$ 短链氯化石蜡(SCCP)残留量的色谱检测方法。

本标准适用于各种皮革、毛皮及其制品中 SCCP 含量的测定。

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。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

QB/T 1267 毛皮 化学、物理和机械、色牢度试验 取样部位(QB/T 1267—2012,ISO 2418:2002,MOD)

QB/T 1272 毛皮 化学试验样品的准备(QB/T 1272—2012,ISO 4044:2008,MOD)

QB/T 2706 皮革 化学、物理、机械和色牢度试验 取样部位(QB/T 2706—2005,ISO 2418:2002,MOD)

QB/T 2716 皮革 化学试验样品的准备(QB/T 2716—2018,ISO 4044:2008,MOD)

3 原理

试样在规定条件下用正己烷超声萃取,萃取液经固相萃取洗脱后,用气相色谱-电子捕获负化学电离质谱联用仪(GC-ECNI-MS)分析测定。

4 试剂

除另有规定外,所用试剂均为分析纯。

4.1 水,试验用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规定。

4.2 正己烷,CAS号:110-54-3,色谱纯。

4.3 二氯甲烷,CAS号:75-09-2,色谱纯。

4.4 内标物溶液,1,1,1,3,10,11-六氯十一烷,CAS号:601523-28-8,1 000 $\mu\text{g/mL}$,溶剂为正己烷。

注:也可使用其他合适的内标物。

4.5 不同氯含量的 SCCP($C_{10} \sim C_{13}$)标准溶液,100 $\mu\text{g/mL}$,溶剂为正己烷。

SCCP $C_{10} \sim C_{13}$ 含氯 55.5%,工业级。

SCCP $C_{10} \sim C_{13}$ 含氯 63.0%,工业级。

注:所用短链氯化石蜡标准溶液均有市售。

4.6 SCCP 标准溶液(50 $\mu\text{g/mL}$,含氯 59%),分别取 533 μL 含氯 55.5%的 SCCP($C_{10} \sim C_{13}$)标准溶液和 467 μL 含氯 63%的 SCCP($C_{10} \sim C_{13}$)标准溶液移入 2 mL 容量瓶中,加入 20 μL 内标物溶液,正己烷定容。

- 4.7 氮气,纯度 $>99.9\%$ 。
- 4.8 氦气,纯度 $>99.999\%$ 。
- 4.9 甲烷,纯度 $>99.999\ 5\%$ 。

5 仪器和设备

- 5.1 分析天平,精度为 0.1 mg。
- 5.2 具塞玻璃反应器,20 mL,适用于正己烷萃取。
- 5.3 超声波浴,有控温装置,超声频率 100 Hz。
- 5.4 合适的移液装置,1 mL~10 mL。
- 5.5 容量瓶,2 mL。
- 5.6 离心管,25 mL。
- 5.7 具有真空装置的固相萃取系统和正相硅胶固相萃取柱,例如硅胶小柱(500 mg/6 mL),吸附材料为 SiOH。
- 5.8 聚四氟乙烯(PFTE)滤膜。
- 5.9 气相色谱-电子捕获负化学电离质谱联用仪(GC-ECNI-MS)。

注:若使用者可证明液相色谱质谱联用仪(LC-MS)或液相色谱三重四级杆质谱联用仪(LC-MS/MS)与 GC-ECNI-MS 具有等同的测试精度,也可使用这些仪器。

6 取样及试样的制备

6.1 取样

6.1.1 标准部位取样

皮革按 QB/T 2706 的规定进行。

毛皮按 QB/T 1267 的规定进行。

6.1.2 非标准部位取样

如果不能从标准部位取样(如直接从鞋、服装上取样),应在可利用面积内的任意部位取样,试样应具有代表性,并在试验报告中注明。

注:对于皮革样品上附着的有多种图案、多种颜色的材料,每种材料、每种颜色尽可能地单独取样、分别测试,并在试验报告中注明。

6.2 试样的制备

皮革按 QB/T 2716 的规定进行制备,将试样剪碎至 2 mm~3 mm 的小块。应尽可能干净地除去试样上面的胶水、附着物。

毛皮按 QB/T 1272 的规定进行制备,将试样剪碎至 2 mm~3 mm 的小块。制样过程应避免毛被损失,并尽可能干净地除去试样上面的胶水、附着物。

7 分析步骤

7.1 试样萃取

用分析天平(5.1)称取 0.5 g 试样于具塞玻璃反应器(5.2)中,量取 9.9 mL 正己烷(4.2)和 100 μ L 内

标物溶液(4.4)加入待测试样中,60℃超声萃取(60±2)min。

7.2 洗脱

用正己烷(4.2)预处理正相硅胶固相萃取柱(5.7),每100mg吸附剂使用2mL正己烷,预处理后,萃取柱应保持湿润。将萃取溶液(7.1)倒入萃取柱,收集洗脱液于离心管(5.6)中。用5mL正己烷-二氯甲烷混合溶液(体积比50:50)冲洗萃取柱。洗脱液用氮气(4.7)吹至近干,2mL正己烷定容,经PETE滤膜(5.8)过滤后,通过GC-ECNI-MS(5.9)分析。

7.3 色谱分析

7.3.1 GC-MS 分析条件(推荐)

毛细管色谱柱:DB-5,25m×0.25mm×0.25μm,或相当者
 进样口温度:250℃
 程序升温:初始温度120℃,12℃/min升温至300℃,保持5min
 溶剂延迟:4min
 色谱质谱接口温度:280℃
 进样方式:不分流
 载气:氮气(4.8)
 载气流量:1.2mL/min
 进样体积:1μL
 电离方式:CI
 化学离子源(CI)气体:甲烷(4.9)
 CI阈值:40%
 质量扫描范围(m/z):300~500
 检测方式:选择离子监测(SIM)

7.3.2 定性定量信号值

SCCP及内标物质谱 m/z 信号值见表1。

表1 定性和定量的 m/z 信号值

序号	物质	m/z
1	1,1,1,3,10,11-六氯十一烷	364/362
2	SCCP($C_{10} \sim C_{13}$)	347/349
		361/363
		375/377
		389/391

7.3.3 定性和定量分析

标准工作溶液和试样萃取溶液等体积穿插进样,按照上述色谱条件进行测试,通过比较试样与标样的保留时间、质谱图进行定性。

确认试样中短链氯化石蜡呈阳性后,对标准工作溶液和试样萃取溶液进行分析,对短链氯化石蜡的整个流出峰进行积分,得到峰面积组合,根据组合峰面积与质量浓度的关系建立校正曲线,利用外标法

进行定量计算。混合标准工作溶液和试样萃取溶液中短链氯化石蜡和内标物的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

为了检查分析系统的线性,在每 10 个试样之后或序列末尾分析已知质量浓度的标准溶液作为参考标准。参考标准的测试结果偏差应在±20%以内,否则在重新进行分析之前,应检查分析系统。

8 结果计算

根据 GC- ECNI -MS 分析结果,按照式(1)计算试样中 SCCP 的含量:

$$\omega = \frac{A \cdot \rho_s \cdot V}{A_s \cdot m} \cdot \frac{A_{is}}{A_i} \cdot \frac{\rho_i}{\rho_{is}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ω ——试样中短链氯化石蜡的含量,单位为毫克每千克(mg/kg),结果保留至小数点后 1 位;
- A ——待测试样峰面积;
- A_s ——标准工作溶液中 SCCP 的峰面积;
- ρ_s ——标准工作溶液中 SCCP 的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- V ——总体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样质量,单位为克(g);
- A_{is} ——标准工作溶液中内标物的峰面积;
- A_i ——试样中内标物的峰面积;
- ρ_i ——试样中内标物的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- ρ_{is} ——标准工作溶液中内标物的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)。

9 试验报告

试验报告应包含如下内容:

- a) 本标准编号;
- b) 样品名称、编号、类型、厂家(或商标)等必要信息;
- c) 萃取的短链氯化石蜡($\text{C}_{10} \sim \text{C}_{13}$)的含量,mg/kg;
- d) 与本标准规定的方法的任何偏离。

附 录 A
(资料性附录)

本标准与 ISO 18219:2015 相比的结构变化情况

本标准与 ISO 18219:2015 相比在结构上有较多调整,具体章条编号对照情况见表 A.1。

表 A.1 本标准与 ISO 18219:2015 的章条编号对照情况

本标准章条编号	对应的 ISO 18219:2015 章条编号
4	5
4.6	7.1
4.7~4.9	—
5	4
5.9 中的注	第 3 章第二段
6.1	第 6 章第一段
6.1.1	第 6 章第一段的第一句
6.1.2	第 6 章第一段的第二句
6.2	第 6 章第一段的第三句和第 6 章第二段
7.1	7.2
7.2	7.3
7.3.1	A.1
7.3.2	A.2
7.3.3	第 8 章的前四段
8	第 8 章的第五段

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 18219:2015 的技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 18219:2015 的技术性差异及其原因。

表 B.1 本标准与 ISO 18219: 2015 的技术性差异及其原因

本标准的章条编号	技术性差异	原因
1	增加了标准的适用范围,增加了“毛皮”试样的检测,扩大了标准的使用范围	符合 GB/T 1.1 的编写规定,并适合我国需要,符合我国的用语习惯
2	关于规范性引用文件,本标准做了具有技术性差异的调整,调整的情况具体反映在第 2 章“规范性引用文件”中,具体调整如下: ——增加引用了 GB/T 6682(见 4.1); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1267,代替了 ISO 2418(见 6.1.1); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1272,代替了 ISO 4044(见 6.2); ——用修改采用国际标准的 QB/T 2706,代替了 ISO 2418(见 6.1.1); ——用修改采用国际标准的 QB/T 2716,代替了 ISO 4044(见 6.2)	将 ISO 18219:2015 中引用的 ISO 标准改为我国标准,便于我国使用;增加对 GB/T 6682 的引用,便于规定试验用水的条件要求
4.1	增加了对试验用水的规定(GB/T 6682 规定的三级水)	符合实际情况,避免不同地区水质不同对实验结果的影响
4.7	增加了对氮气纯度的要求	降低不同实验室测定结果的差异性,使结果更加准确
4.8	增加了对氮气纯度的要求	降低不同实验室测定结果的差异性,使结果更加准确
5	增加了“5.1 分析天平”的精度要求	对精度提出要求,使分析天平的使用更加规范
5.3	增加了超声频率的要求	超声萃取的频率对萃取率有一定影响,为了保证各实验室结果的一致性,特增加对超声频率的规定
5.6	仪器和设备中增加了离心管	ISO 18219:2015 “7.3 净化”未对洗脱液的收集容器做规定,本标准规定使用相应规格的离心管用于收集洗脱液
6	将 ISO 18219:2015 “6 取样”进行了细化,分为“6.1 取样”和“6.2 试样制备”,同时增加对“毛皮”产品的要求	便于操作和使用
7.2	将 ISO 18219:2015“7.3 净化”部分步骤进行细化,增加了洗脱液收集容器和氮气吹干后定容溶液及体积的要求	便于操作和使用,增加对最终定容体积的要求以用于最终结果的计算

表 B.1 (续)

本标准的章条编号	技术性差异	原因
7.3	ISO 18219:2015 附录 A 中的“色谱条件”内容调整至本标准“7.3 色谱条件”中	符合我国标准编写规定,便于使用和操作
7.3.3	ISO 18219:2015 中“8 评价”的前四段,对内容进行了改写,并细化了定性和定量测定的说明	便于操作者理解和使用
8	将 ISO 18219:2015 中“8 评价”修改为“结果计算”,对公式的表述方式进行了简化,并增加了计算结果的精确度要求	符合我国使用习惯,便于书写和记录

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

皮革和毛皮 化学试验
短链氯化石蜡的测定

GB/T 38405—2019

*

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.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2019年12月第一版

*

书号: 155066 · 1-64076

版权专有 侵权必究



GB/T 38405-2019