

中华人民共和国国家标准

GB/T 22808—2008

皮革和毛皮 化学试验 五氯苯酚含量的测定

Leather and fur—Chemical tests—Determination of pentachlorophenol content

2008-12-30 发布

2009-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准参考了国际标准最终草案 ISO/FDIS 17070:2006 皮革和毛皮 化学试验 五氯苯酚含量的测定。

ISO/FDIS 17070:2006 国际标准最终草案所使用的方法基于国际皮革工艺师和化学师联合会(IU-LTCS)的方法标准 IULTCS/IUC 25。

本标准的附录 A 为资料性附录。

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:中华人民共和国嘉兴出入境检验检疫局、大连隆生服饰有限公司、BLC-方圆(海宁)皮革检测中心、中国皮革和制鞋工业研究院、轻工业标准化编辑出版委员会。

本标准主要起草人:沈兵、吴琦、黄新霞、赵立国、俞晴。

皮革和毛皮 化学试验

五氯苯酚含量的测定

1 范围

本标准规定了皮革、毛皮中五氯苯酚及其盐和酯含量的测定方法。
本标准适用于各类皮革、毛皮产品及其制品。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

QB/T 1267 毛皮成品 样块部位和标志

QB/T 1272 毛皮成品 化学分析试样的制备及化学分析通则

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—2005, ISO 4044:1977, MOD)

QB/T 2717 皮革 化学试验 挥发物的测定

3 原理

首先，将试样用水蒸气蒸馏，然后将五氯苯酚(PCP)用乙酸酐乙酰化，再将五氯苯酚乙酸酯萃取至正己烷中。用带有电子捕获检测器(ECD)或质量选择检测器(MSD)的气相色谱对五氯苯酚乙酸酯进行分析。外标法定量，同时用内标物校准。

4 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

4.1 五氯苯酚(PCP)溶液

以五氯苯酚的含量表示的浓度可以包括五氯苯酚及其盐和酯。

4.1.1 五氯苯酚标准溶液，100 $\mu\text{g/mL}$ ，用五氯苯酚标准品和丙酮配制。

4.1.2 五氯苯酚乙酸酯标准储备溶液，10 $\mu\text{g/mL}$ ，用五氯苯酚乙酸酯标准品和正己烷配制。

4.1.3 五氯苯酚乙酸酯标准溶液，0.04 mg/L ，用正己烷配制(相当于每升溶液中含 0.034 6 mg 五氯苯酚)。

4.2 四氯邻甲氧基苯酚(TCG)标准溶液(tetrachloro-*O*-methoxyphenol)，100 $\mu\text{g/mL}$ ，用四氯邻甲氧基苯酚标准品和丙酮配制，内标物，熔点 118 $^{\circ}\text{C}$ ~119 $^{\circ}\text{C}$ 。

4.3 硫酸，1 mol/L 。

4.4 正己烷，残留分析用。

4.5 碳酸钾， K_2CO_3 。

4.6 乙酸酐， $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ 。

4.7 无水硫酸钠。

4.8 三乙胺。

4.9 丙酮。

5 装置

- 5.1 气相色谱仪,带电子捕获检测器(ECD)或质量选择检测器(MSD)。
- 5.2 分析天平,精确至 0.1 mg。
- 5.3 合适的水蒸气蒸馏装置。
- 5.4 振荡器。
- 5.5 容量瓶:50 mL,500 mL。
- 5.6 锥形瓶,100 mL。
- 5.7 分液漏斗,250 mL,或其他能分离有机相和水相的合适容器,能密封并剧烈振荡。
- 5.8 单标移液管,刻度移液管,合适的自动移液器。
- 5.9 带玻璃纤维滤器的过滤装置 GF8 或玻璃纤维过滤器 G3,直径 125 mm。

6 试样制备

6.1 取样

6.1.1 标准部位取样

- a) 皮革:按 QB/T 2706 的规定进行。
- b) 毛皮:按 QB/T 1267 的规定进行。

6.1.2 非标准部位取样

采用随机取样方式,样品应具有代表性,并在试验报告中详细记录取样情况。

6.2 试样的制备

- 6.2.1 皮革:按 QB/T 2716 的规定进行。
- 6.2.2 毛皮:按 QB/T 1272 的规定进行,剪切过程中应避免损伤毛被,保持毛被完好。
- 6.2.3 尽可能干净地除去样品上面的胶水、附着物,将试样混匀,装入清洁的试样瓶内待测。

7 程序

7.1 水蒸气蒸馏

称取约 1.0 g 试样(精确至 0.001 g),置于蒸馏器(5.3)中,加入 20 mL 1 mol/L 硫酸(4.3)和 0.1 mL 四氯邻甲氧基苯酚标准溶液(4.2),用合适的水蒸气蒸馏装置对蒸馏器中的内容物进行水蒸气蒸馏。用装有 5 g 碳酸钾(4.5)的 500 mL 容量瓶(5.5)作为接收器。

蒸馏出约 450 mL 溶液,用水稀释至刻度。

如果蒸馏时过度沸腾,应降低蒸馏温度。

7.2 液液萃取和乙酰化

7.2.1 将 7.1 所得的馏出物 100 mL 转移至 250 mL 分液漏斗(5.7)中。

7.2.2 加入 20 mL 正己烷(4.4),0.5 mL 三乙胺(4.8)和 1.5 mL 乙酸酐(4.6),在机械振荡器(5.4)上充分振荡 30 min。

衍生化步骤是两相反应,与振荡的强度密切相关。应使用振荡频率高(至少 500 r/min)的机械振荡器,不要用手摇,否则易得出错误的结果。分液漏斗用振荡器振荡前,应进行放气操作。

7.2.3 两相分层后,将有机层转入 100 mL 锥形瓶(5.6)中,水相中加入 20 mL 正己烷再萃取一次。

7.2.4 合并正己烷层,在 100 mL 锥形瓶(5.6)中用无水硫酸钠(4.7)脱水约 10 min。

7.2.5 用过滤器(5.9)将正己烷层全部滤入 50 mL 容量瓶(5.5)中,并用正己烷洗涤残渣,洗涤液并入 50 mL 容量瓶中。

7.2.6 用正己烷稀释至刻度,此溶液用气相色谱仪(5.1)分析。

7.3 乙酰化 PCP 和 TCG 混合校准溶液的制备

7.3.1 用于回收率试验的 PCP 和 TCG 标准溶液的衍生化

为计算回收率,用与试样相同的方法处理 PCP/TCG 标准混合液。

量取 100 μL PCP 标准溶液(4.1.1)和 100 μL TCG 标准溶液(4.2),置于蒸馏器中,并加入 20 mL 硫酸(4.3)。用与试样相同的方法处理该溶液,回收率应大于 90%。

7.3.2 PCP 乙酸酯标准溶液(外标溶液)

将 PCP 乙酸酯标准溶液(4.1.3)直接用气相色谱分析,该溶液浓度为 0.04 mg/L。

该标准溶液包含在计算公式中。

7.3.3 TCG 标准溶液的衍生化

将 20 μL TCG 标准溶液(4.2)加入到 30 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 K_2CO_3 溶液中,用与试样相同的方法乙酰化,并将有机层转移到 50 mL 容量瓶(5.5)中。

用与试样相同的方法分析该标准溶液。

7.4 毛细管气相色谱(GC)

下列色谱条件仅作参考。

毛细管色谱柱:熔融石英毛细柱(中等极性),长 50 m,内径 0.32 mm,膜厚 0.25 μm 。如 95%二甲基硅油-5%二苯基硅油。

检测器/测试温度:ECD/280 $^{\circ}\text{C}$ 。

进样系统:分流/不分流,60 s。

进样量:2 μL 。

进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$ 。

载气:氦气。

补偿气:氩气(95%)/甲烷(5%)。

柱温:80 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min。

8 结果的表述

8.1 PCP 含量的计算

将试样溶液的峰面积与同时进样的标准溶液的峰面积进行比较。

按式(1)、式(2)计算样品中的 PCP 含量 w_{PCP} :

$$w_{\text{PCP}} = \frac{A_{\text{PCP}} \times c_{\text{PCPSt}} \times V \times \beta \times F_{\text{TCG}}}{A_{\text{PCPSt}} \times m} \quad \dots\dots\dots(1)$$

其中:

$$F_{\text{TCG}} = \frac{A_{\text{TCG校准液}}}{A_{\text{TCG样品}}} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

w_{PCP} ——样品中 PCP 的含量(以样品实际质量计算),单位为毫克每千克(mg/kg);

A ——峰面积;

c ——PCP 标准溶液(4.1.3)浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)(0.04 mg PCP 乙酸酯相当于 0.034 6 mg 游离 PCP);

m ——试样质量,单位为克(g);

V ——试样最终定容体积,单位为毫升(mL);

β ——稀释倍数;

F ——内标物(TCG)的校正系数;

下标:

PCPSt——五氯苯酚标准溶液;

TCG——内标溶液。

8.2 以绝干质量计算的样品中 PCP 含量的换算

按式(3)计算出以绝干质量算出的样品中的 PCP 含量:

$$w_{\text{PCP}\cdot\text{dry}} = w_{\text{PCP}} \times D \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$w_{\text{PCP}\cdot\text{dry}}$ ——以绝干质量计算的样品中的 PCP 含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

w_{PCP} ——样品中的 PCP 含量(以样品实际质量计算),单位为毫克每千克(mg/kg);

D ——转换成绝干质量的换算系数。

其中: $D = \frac{100}{100 - w} \quad \dots\dots\dots (4)$

w ——按 QB/T 2717 测得的样品中的挥发物含量,%。

8.3 结果表示

五氯苯酚含量应注明是以样品实际质量为基准,还是以样品绝干质量计算为基准,用 mg/kg 表示,修约至 0.1 mg/kg。当发生争议或仲裁试验时,以绝干质量为准。挥发物用%表示,修约至 0.1%。

以两次平行试验结果的算术平均值作为结果,两次平行试验结果的差值与平均值之比应小于 10%。

8.4 方法的可靠性

方法的可靠性参见附录 A。

9 试验报告

试验报告应包含以下内容:

- a) 本标准编号;
- b) 样品名称、种类、取样的详细信息;
- c) 样品中的五氯苯酚含量(mg/kg);
- d) 应注明试验结果是以样品实际质量为基准,还是以样品绝干质量计算为基准,如果以样品绝干质量计算为基准,应注明样品中的挥发物含量,%;
- e) 试验中出现的异常现象;
- f) 实测方法与本标准不同之处;
- g) 试验人员、日期。

附 录 A
(资料性附录)
方法的可靠性

PCP 定量检测限: 0.1 mg/kg
 PCP 回收率: 96%~107% (0.09 mg/kg~3 mg/kg)
 PCP 乙酸酯标准溶液回收率: 80%

本方法可用于三氯苯酚和四氯苯酚的定量分析。

本方法用三个不同的皮革样品(A、B、C)在实验室间进行了验证,见表 A.1。

表 A.1 实验室间试验

单位为毫克每千克

皮革	平均值	重现性标准偏差 S_r	重现性限 r	再现性标准偏差 S_R	再现性限 R
A	6.7	0.4	1.2	0.8	2.3
B	16.8	0.5	1.4	2.1	5.8
C	5.0	0.3	0.9	0.6	1.5

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
皮革和毛皮 化学试验
五氯苯酚含量的测定
GB/T 22808—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

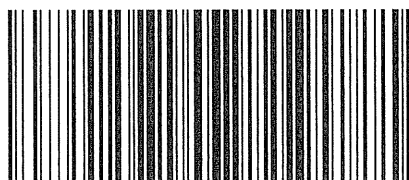
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 10 千字
2009年5月第一版 2009年5月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-36918



GB/T 22808-2008

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533