



中华人民共和国国家标准

GB/T 22807—2019
代替 GB/T 22807—2008

皮革和毛皮 化学试验 六价铬含量的测定：分光光度法

Leather and fur—Chemical tests—Determination of chromium (VI)
content: Colorimetric method

[ISO 17075-1:2017, Leather—Chemical determination of chromium(VI)
content in leather—Part 1: Colorimetric method, 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

订单号: 0100201030070491 防伪编号: 2020-1030-0317-1181-9994 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 22807—2008《皮革和毛皮 化学试验 六价铬含量的测定》。

本标准与 GB/T 22807—2008 相比,主要技术变化如下:

- 增加了对 GB/T 6682 和 GB/T 38402 的引用(见第 2 章,2008 年版的第 2 章);
- 删除了原理中涉及的具体试验条件,将部分内容调整至“7.1 分析液的制备”中(见第 3 章和 7.1,2008 年版的第 3 章);
- “试剂和材料”中增加了甲醇(见 4.9);
- 修改了振荡器的频率要求(见 5.1,2008 年版的 5.1);
- “仪器和设备”中增加了滤纸和分析天平(见 5.7 和 5.11);
- 明确了试样萃取的温度、温度控制方式和机械振荡频率(见 7.1);
- 放宽了萃取后溶液 pH 值允许范围,调整了萃取液的过滤方式为滤纸过滤(见 7.1,2008 年版的 7.3);
- 增加了试样萃取液脱色操作程序(见 7.2.1);
- 增加了争议处理方法(见 8.4)。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 17075-1:2017《皮革 皮革中六价铬含量的化学测定 第 1 部分:分光光度法》。

本标准与 ISO 17075-1:2017 相比在结构上有较多调整,附录 A 给出了本标准与 ISO 17075-1:2017 的章条编号对照一览表。

本标准与 ISO 17075-1:2017 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。

本标准还进行了以下编辑性修改:

- 标准名称改为《皮革和毛皮 化学试验 六价铬含量的测定:分光光度法》;
- 4.3 中增加了对 1,5-二苯卡巴肼(DPC)溶液变色不能使用情况的说明;
- 删除了 ISO 17075-1:2017 中的资料性附录“附录 A”和“附录 B”;
- 将 ISO 17075-1:2017 附录 C 中的验证数据调整为国内实验室验证结果。

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:陕西科技大学、广州检验检测认证集团有限公司、浙江通天星集团股份有限公司、扬州健步鞋业有限公司、东莞市润邦鞋材有限公司、中国皮革制鞋研究院有限公司。

本标准主要起草人:马建中、孙世彧、吕斌、桑军、刘斌、吕生华、韩婉清、任昭晋、方泽田。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 22807—2008。

订单号: 0100201030070491 防伪编号: 2020-1030-0317-1181-9994 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

皮革和毛皮 化学试验

六价铬含量的测定:分光光度法

1 范围

本标准规定了分光光度法测定皮革、毛皮中六价铬含量的方法。

本标准适用于各类皮革、毛皮及其制品中六价铬含量的测定。

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)

GB/T 38402 皮革和毛皮 化学试验 六价铬含量的测定:色谱法(GB/T 38402—2019,ISO 17075-2:2017,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 1273 毛皮 化学试验 挥发物的测定(QB/T 1273—2012,ISO 4684:2005,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)

QB/T 2717 皮革 化学试验 挥发物的测定(QB/T 2717—2018,ISO 4684:2005,MOD)

3 原理

用磷酸盐缓冲液萃取试样中的可溶性六价铬,必要时,可使用固相萃取除去对试验有干扰的共萃取有色物质,过滤后将滤液中的六价铬在酸性条件下与1,5-二苯卡巴肼反应,生成紫红色络合物,在规定波长处测定络合物的吸光度,计算得到六价铬的含量。

4 试剂和材料

除非另有说明,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 磷酸盐缓冲液(0.1 mol/L):将 22.8 g 磷酸氢二钾($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$,相对分子质量 228)溶解在 1 000 mL 蒸馏水中,用磷酸溶液(4.4)将 pH 值调节至 8.0 ± 0.1 ,用氩气或氮气(4.8)或超声水浴排出空气。

注:磷酸盐缓冲液建议现配现用,也可在 $0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 中保存一周,使用前恢复至室温并重新排出空气。

4.3 1,5-二苯卡巴肼(DPC)溶液:称取 1,5-二苯卡巴肼 1.0 g,溶解在 100 mL 丙酮中,加 1 滴乙酸,使其呈酸性。

注：将已配好的1,5-二苯卡巴肼溶液置于棕色瓶中，在0℃~4℃中遮光保存，有效期14 d。溶液出现明显变色（特别是粉红色）时不能再使用。

4.4 磷酸(H₃PO₄)溶液：将700 mL质量分数为85%、密度为1.71 g/mL的磷酸，用蒸馏水稀释至1 000 mL。

4.5 重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)标准物：使用前在(102±2)℃下干燥(16±2)h。

4.6 六价铬标准储备液(1 mg/mL)：称取2.829 g重铬酸钾(4.5)，用蒸馏水溶解、转移、洗涤、定容到1 000 mL容量瓶中，每1 mL溶液中含1 mg铬。

4.7 六价铬标准溶液(1 μg/mL)：准确移取1 mL六价铬标准储备液(4.6)至1 000 mL容量瓶中，用磷酸盐缓冲液(4.2)稀释定容至刻度，每1 mL溶液中含1 μg铬。

注1：此溶液在0℃~4℃下可保存1周，使用前恢复至室温。

注2：可直接使用市售标准溶液配制六价铬标准溶液(1 μg/mL)。目前市售六价铬标准样品有“水中六价铬成分分析标准物质”。

4.8 氩气(或氮气，建议用氩气)：不含氧气，纯度≥99.99%。

注：氩气相对密度大于空气，开启时不易向上逸出。

4.9 甲醇，色谱纯。

5 仪器和设备

5.1 机械振荡器，水平振荡，频率(100±10)次/min。

5.2 锥形瓶，250 mL，具磨口塞。

5.3 导气管和流量计，适用于流速(50±10)mL/min。

5.4 带玻璃电极的pH计，精确至0.1。

5.5 容量瓶，25 mL、100 mL、1 000 mL。

5.6 移液管，常用体积。

5.7 滤纸。

5.8 分光光度计，540 nm。

5.9 石英比色皿，厚度2 cm，或其他厚度适合的比色皿。

5.10 固相萃取柱，C₁₈或PA，或效果相当的填料。

5.11 分析天平，精度0.1 mg。

6 取样及试样的制备

6.1 取样

皮革按QB/T 2706的规定进行。

毛皮按QB/T 1267的规定进行。

若试样无法按照QB/T 2706或QB/T 1267的要求取样(如鞋面、皮革服装上的皮革)，应在报告中注明取样过程。

6.2 试样的制备

皮革：按QB/T 2716的规定进行。

毛皮：按QB/T 1272的规定进行，制样过程中应避免损伤毛被，保持毛被完好。

尽可能干净地除去试样上面的胶水、附着物，将试样混匀，装入清洁的试样袋内待测。

7 试验步骤

7.1 分析液的制备

称取剪碎的试样(2.0±0.1)g,精确至 0.001 g。

移取 100 mL 已排气的磷酸盐缓冲液(4.2)至 250 mL 锥形瓶(5.2)中,插入导气管(5.3)(导气管不得接触液面),往锥形瓶中通入氩气或氮气(4.8),流量(50±10)mL/min,5 min 后移去导气管,加入试样并盖好磨口塞,置于振荡器(5.1)内室温(18℃~26℃)水浴萃取(180±5)min,振荡频率为(100±10)次/min。

注 1: 振荡过程中注意避免试样黏附在液面上方的瓶壁上。

注 2: 萃取条件对本方法的试验结果有直接影响,采用不同的萃取条件(如萃取溶剂、pH 值、萃取时间等)得到的结果与本方法得到的结果没有可比性。

萃取结束后滤纸(5.7)过滤,然后检查萃取液的 pH 值,应在 7.0~8.0 之间,如果超出这一范围,则需要减少称样质量重新进行萃取。

注 3: 取样质量减少时,方法的检出限将会提高。

7.2 分析液的测定

7.2.1 分析液的脱色和显色

移取 10 mL 分析液(7.1)至 25 mL 容量瓶中,加入磷酸盐缓冲液(4.2)至容量瓶容积的约四分之三处,加入 0.5 mL 磷酸溶液(4.4)和 0.5 mL 1,5-二苯卡巴肼溶液(4.3),用磷酸盐缓冲液(4.2)稀释至刻度并摇匀,待测。

对于深色皮革试样,共萃取的有色物质(如颜料等)会干扰六价铬的测定,可通过固相萃取除去干扰物质。萃取前应按 7.5.2 的规定考察所选用的脱色剂对回收率的影响。固相萃取程序为:

- 依次用 5 mL 甲醇(4.9)和 10 mL 磷酸盐缓冲液(4.2)活化和平衡固相萃取柱(5.10);
- 加入 10 mL 分析液(7.1),收集流出液;
- 加入 8 mL 磷酸盐缓冲液(4.2)洗脱,合并收集流出液;
- 将流出液转移至 25 mL 容量瓶中,加入 0.5 mL 磷酸溶液(4.4)和 0.5 mL 1,5-二苯卡巴肼溶液(4.3),用磷酸盐缓冲液(4.2)稀释至刻度并摇匀,待测。

注: 试验证明,PA 和 C₁₈ 脱色剂是合适的,某些情况下其他合适的脱色剂也可适用。

7.2.2 分析液的测定

分析液显色后(见 7.2.1)静置(15±5)min,用 2 cm 比色皿在 540 nm 处以空白溶液(7.3)为参比测定该溶液的吸光度,记作 E₁。

为测定分析液自身的吸光度,另外移取 10 mL 分析液(7.1),除不加 1,5-二苯卡巴肼溶液(4.3)外,其余按 7.2.1 步骤操作,用相同方法测定吸光度,记作 E₂。

7.3 空白溶液

取一个 25 mL 容量瓶,加入磷酸盐缓冲液(4.2)至容量瓶的四分之三处,加入 0.5 mL 磷酸溶液(4.4)和 0.5 mL 1,5-二苯卡巴肼溶液(4.3),然后用磷酸盐缓冲液(4.2)定容并摇匀。该溶液应现配现用,并在使用前置于黑暗处。

7.4 标准工作曲线的绘制

在 0.5 mL~15 mL 六价铬标准溶液(4.7)的范围内,至少配制 6 个标准工作溶液,绘制合适的标准工作曲线,应确保标准工作曲线的范围在分光光度计的线性测量范围内。移取一定量的六价铬标准溶液(4.7)至 25 mL 容量瓶中,每个容量瓶加入 0.5 mL 磷酸溶液(4.4)和 0.5 mL 1,5-二苯卡巴肼溶液

(4.3),用磷酸盐缓冲液(4.2)稀释并定容,静置(15±5)min。

以空白溶液(7.3)为参比,用 2 cm 比色皿分别测定标准工作溶液在 540 nm 处的吸光度。

以吸光度为 Y 轴,六价铬的质量浓度(μg/mL)为 X 轴绘制标准工作曲线。

注:试验表明,2 cm 比色皿是最合适的。上述标准工作溶液是供 2 cm 比色皿测试用的。在某些情况下,可能适合用更长或更短光程的比色皿。

7.5 回收率的测定

7.5.1 基体的影响

移取 7.1 所得的分析液 10 mL,加入适量的六价铬标准溶液,使得六价铬的量接近于原分析液(7.1)中六价铬的量的 2 倍(±25%),添加六价铬标准溶液后溶液的最终体积不超过 11 mL。然后用与试样相同的方法处理和测定吸光度(见 7.2),分别记作 E_{1s} 和 E_{2s} 。

吸光度应在标准工作曲线的范围内,否则应减少分析液的移取体积重新测试。回收率应大于 80%。

注 1: 如果添加的六价铬无法检出,表明试样中含有还原剂。在这种情况下,如果按 7.5.2 所得的回收率大于 90%,则可得出“试样中不含六价铬(低于检出限)”的结论。

注 2: 回收率用于证明试验步骤是否可行或基体效应是否影响检测结果,通常回收率大于 80%。

7.5.2 脱色剂的影响

移取一定体积的六价铬标准溶液(4.7)至 100 mL 容量瓶中,使该溶液中六价铬的量与试样中六价铬的含量相当,用磷酸盐缓冲液(4.2)定容。

按照 7.2 的规定测定该溶液中六价铬的含量,与计算结果相比较。如果试样中未检出六价铬,那么该溶液中的六价铬质量浓度应为 6 μg/100 mL,回收率应大于 90%。如果回收率≤90%,则该脱色材料不适合本方法。

8 计算和结果的表述

8.1 六价铬含量的计算

按式(1)计算试样中的六价铬含量:

$$w_{Cr(VI)} = \frac{(E_1 - E_2) \times V_0 \times V_1}{A_1 \times m \times F} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$w_{Cr(VI)}$ —— 试样中的六价铬含量,单位毫克每千克(mg/kg);

E_1 —— 加二苯卡巴肼分析液的吸光度;

E_2 —— 不加二苯卡巴肼分析液的吸光度;

V_0 —— 试样中加入的萃取液体积,单位为毫升(mL);

V_1 —— 稀释后的体积,单位为毫升(mL);

A_1 —— 移取的分析液体积,单位为毫升(mL);

m —— 称取试样的质量,单位为克(g);

F —— 标准工作曲线的斜率。

8.2 试样中六价铬含量(以绝干质量计)的换算

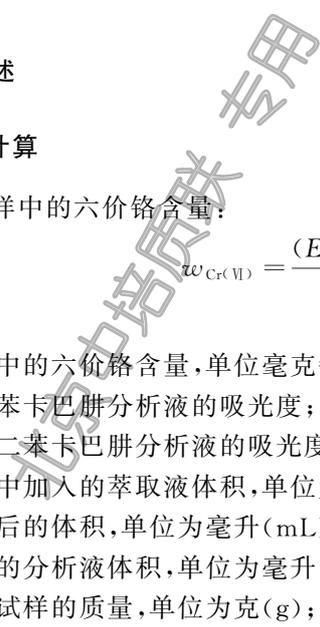
按式(2)计算出试样中的六价铬含量(以绝干质量计):

$$w_{Cr(VI)-dry} = w_{Cr(VI)} \times D \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$w_{Cr(VI)-dry}$ —— 试样中的六价铬含量(以绝干质量计),单位为毫克每千克(mg/kg);

购买单位: 北京中培质联 防伪编号: 2020-1030-0317-1181-9994 订单号: 0100201030070491



$w_{Cr(VI)}$ ——试样中的六价铬含量[由式(1)计算得到],单位为毫克每千克(mg/kg);

D ——换算系数。

其中:

$$D = \frac{100}{100 - w} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

w ——按 QB/T 2717 或 QB/T 1273 测得的试样中的挥发物含量, %。

8.3 回收率

按式(4)计算回收率:

$$R = \frac{(E_{1s} - E_{2s}) - (E_1 - E_2)}{\rho \times F} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

R ——回收率;

E_{1s} ——加二苯卡巴肼溶液、六价铬标准溶液的试样溶液的吸光度;

E_{2s} ——不加二苯卡巴肼溶液、加六价铬标准溶液的试样溶液的吸光度;

E_1 ——加二苯卡巴肼溶液的分析液的吸光度;

E_2 ——不加二苯卡巴肼溶液的分析液的吸光度;

ρ ——添加的六价铬的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

F ——标准工作曲线的斜率。

8.4 结果的表述

试样中的六价铬含量取两次平行试验结果的算术平均值作为试验结果,以 mg/kg 表示,精确至 0.1 mg/kg,两次平行试验结果的差值与平均值之比应小于 10%。

若测试结果以试样绝干质量为基准,应注明试样中的挥发物含量(%),精确至 0.1%。

本方法检出限为 3 mg/kg。

如果检测到的六价铬含量超过 3 mg/kg,应将分析液(7.1)与六价铬标准溶液(4.7)的紫外光谱相比较,以判定阳性结果是否由干扰物质引起。

本方法的测试结果与 GB/T 38402 的测定结果应具有类似的趋势(两种方法的比较参见附录 C),当发生争议时,以 GB/T 38402 的测试结果为准。

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) 脱色剂种类;
- d) 如果不使用 2 cm 的比色皿,说明比色皿的厚度;
- e) 样品中的六价铬含量(mg/kg),精确至 0.1 mg/kg;
- f) 若结果以样品绝干质量为基准,应注明样品中的挥发物含量(%),精确至 0.1%;
- g) 如果回收率小于 80%或大于 105%,详细注明回收率;
- h) 试验中出现的异常现象;
- i) 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 17075-1:2017 相比的结构变化情况

本标准与 ISO 17075-1:2017 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 17075-1:2017 的章条编号对照情况

本标准章条编号	对应的 ISO 17075-1:2017 章条编号
3	4
4	5
5	6
6.1	7.1 的部分内容
6.2	7.1 的部分内容
7.1	7.2,第 1 章中第 3 段
7.2	7.3,附录 A 的部分内容
7.3	7.4
7.4	7.5
7.5	7.6
8.1	8.1 的部分内容
8.2	8.1 的部分内容
8.3	8.2
8.4	8.3 及第 1 章的部分内容
附录 A	—
附录 B	—
—	附录 A
—	附录 B

订购号: 0100201030070491 防伪编号: 2020-1030-0317-1181-9994 购买单位: 北京中培质联

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 17075-1:2017 的技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 17075-1:2017 的技术性差异及其原因。

表 B.1 本标准与 ISO 17075-1:2017 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	增加了标准的使用范围,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
2	<p>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:</p> <ul style="list-style-type: none"> ——用修改采用国际标准的 GB/T 6682,代替了 ISO 3696(见 4.1); ——增加引用了 GB/T 38402(见 8.4); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1267,代替了 ISO 2418(见 6.1); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1272,代替了 ISO 4044:2017(见 6.2); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1273,代替了 ISO 4684(见 8.2); ——用修改采用国际标准的 QB/T 2706,代替了 ISO 2418(见 6.1); ——用修改采用国际标准的 QB/T 2716,代替了 ISO 4044:2017(见 6.2); ——用修改采用国际标准的 QB/T 2717,代替了 ISO 4684(见 8.2) 	将 ISO 17075-1:2017 中引用的 ISO 标准改为我国的标准,便于我国使用;增加引用了 GB/T 38402,表明争议处理方法
—	删除了 ISO 17075-1:2017 中的“3 术语和定义”	“六价铬”的概念已被行业熟知
3	简化了原理内容,删除了原理中涉及的具体试验条件	符合我国的标准编写要求
4.6	删除了六价铬储备液可用市售溶液的规定	与其他同类标准保持一致
4.8	增加了对氩气或氮气的纯度要求	要求更加明确,确保不同实验室间数据的可比性
5	删除了 ISO 17075-1:2017 中“6.11 切刀”	试样制备直接按照我国相关标准进行
5.7	将 ISO 17075-1:2017 中“6.4 滤膜,0.45 μm”调整为滤纸	根据我国实际情况修改
5.9	修改了比色皿厚度	符合我国习惯,便于使用

表 B.1 (续)

本标准的章条编号	技术性差异	原因
5.10	整合了 ISO 17075-1:2017 中“6.9 填料”和“6.10 固相萃取柱”的内容	符合我国习惯
6.1、6.2	将 ISO 17075-1:2017 第 7 章中“取样和试样的准备”进行了细化,分为“取样”“试样的制备”,同时增加对“毛皮”产品的要求	便于我国使用,同时与相关国家标准保持一致
7.1	增加了对萃取温度的要求; 调整过滤方式为滤纸过滤	提高了不同试验室间数据的可比性; 操作更加简便
7.2.1	调整了固相萃取程序。 脱色试验步骤中减少了一次定容步骤	符合我国习惯。 操作更简便,与不需脱色样品保持稀释倍数一致
8	修改了公式中的字母代号,并对公式进行了调整	符合我国习惯,便于使用
8.4	增加了对试验平行性的要求	减少实验误差
8.4	将 ISO 17075-1:2017 “范围”一章中关于与色谱法比对的描述调整为争议处理方法	明确了争议处理方式,便于解决纠纷

订单号: 0100201030070491 防伪编号: 2020-1030-0317-1181-9994 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

附 录 C
(资料性附录)

分光光度法(GB/T 22807)和色谱法(GB/T 38402)的比较

表 C.1 列出了 7 个实验室在 2018 年 6 月对同一个皮革样品中六价铬含量的测定数据。

表 C.1 实验室间分别采用分光光度法(GB/T 22807)和色谱法(GB/T 38402)
对同一皮革样品的测定结果

单位为毫克每千克

分光光度法(GB/T 22807)		色谱法(GB/T 38402)	
平均值	标准偏差	平均值	标准偏差
45.6	5.0	45.0	3.1

北京中培质联 专用

订单号: 0100201030070491 防伪编号: 2020-1030-0317-1181-9994 购买单位: 北京中培质联

北京中培质联 专用

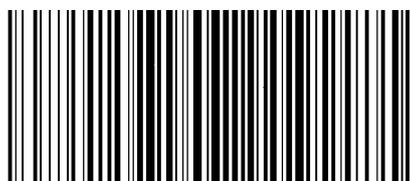
北京中培质联 专用

 **版权声明**

中国标准在线服务网(www.spc.org.cn)是中国标准出版社委托北京标科网络技术有限公司负责运营销售正版标准资源的网络服务平台,本网站所有标准资源均已获得国内外相关版权方的合法授权。未经授权,严禁任何单位、组织及个人对标准文本进行复制、发行、销售、传播和翻译出版等违法行为。版权所有,违者必究!

中国标准在线服务网
<http://www.spc.org.cn>

标准号: GB/T 22807-2019
购买者: 北京中培质联
订单号: 0100201030070491
防伪号: 2020-1030-0317-1181-9994
时 间: 2020-10-30
定 价: 24元



GB/T 22807-2019

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
皮 革 和 毛 皮 化 学 试 验
六 价 铬 含 量 的 测 定 : 分 光 光 度 法

GB/T 22807—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: 155066·1-64070

版权专有 侵权必究