



中华人民共和国国家标准

GB/T 33285—2016

皮革和毛皮 化学试验 壬基酚及壬基酚聚氧乙烯醚含量的测定

Leather and fur—Chemical tests—Determination of
nonylphenol and nonylphenol ethoxylates

2016-12-13 发布

2017-07-01 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

订单号: 0100201030070494 防伪编号: 2020-1030-0319-0291-3177 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:国家皮革质量监督检验中心(浙江)、中国皮革和制鞋工业研究院、海宁蒙努皮业有限公司、浙江通天星集团股份有限公司、海宁森德皮革有限公司、浙江省标准化研究院。

本标准主要起草人:马贺伟、赵立国、徐寿春、兰莉、祝妙凤、黄新霞、郭彬。

北京中培质联 专用

订单号: 0100201030070494 防伪编号: 2020-1030-0319-0291-3177 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

壬基酚及壬基酚聚氧乙烯醚含量的测定

1 范围

本标准规定了皮革、毛皮中壬基酚及壬基酚聚氧乙烯醚含量的气相色谱-质谱(GC-MS)测定方法。本标准也可用于皮革、毛皮中辛基酚及辛基酚聚氧乙烯醚含量的测定。

本标准适用于各种皮革、毛皮及其制品。

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
QB/T 1267	毛皮 化学、物理和机械、色牢度试验 取样部位
QB/T 1272	毛皮 化学试验样品的准备
QB/T 2706	皮革 化学、物理、机械和色牢度试验 取样部位
QB/T 2716	皮革 化学试验样品的准备

3 原理

以乙腈作为溶剂,采用超声波萃取法对样品中的目标物进行萃取,萃取液中的壬基酚采用正己烷萃取分离后,利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行检测;萃取液中的壬基酚聚氧乙烯醚先经过化学处理转化为壬基酚,然后通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对分离出的壬基酚进行检测,并以其峰面积作为壬基酚聚氧乙烯醚含量的计算依据。

4 试剂和材料

- 4.1 除非另有规定,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级水。
- 4.2 乙腈,色谱纯。
- 4.3 正己烷。
- 4.4 二硫化碳,色谱纯。
- 4.5 无水硫酸钠,分析纯,使用前,在 800 °C 下处理 6 h 以上。
- 4.6 壬基酚标准品,纯度 $\geq 98\%$,见表 1。
- 4.7 壬基酚聚氧乙烯醚标准品,纯度 $\geq 98\%$,见表 1。

表 1 壬基酚及壬基酚聚氧乙烯醚标准品的中英文名称

序号	标准品名称		英文商品名	化学文摘号 (CAS No.)
	中文	英文		
1	壬基酚	nonylphenol	4-nonylphenol (technical mixture)	84852-15-3
2	壬基酚聚氧乙烯醚	nonylphenol ethoxylates	Imbentin-N/63 ^a	9016-45-9

^a Imbentin-N/63 中平均环氧乙烷单元数 $n \approx 9$ 。

4.8 三碘化铝溶液,快速称取适量的三碘化铝(纯度 $\geq 98\%$),用二硫化碳(4.4)配制成浓度为 0.1 g/mL 的溶液,即配即用。

注:三碘化铝也可以参照附录 A 进行制备。

4.9 硫代硫酸钠溶液,饱和水溶液。

4.10 壬基酚标准储备液及工作液:准确称取适量的壬基酚标准品(4.6),用正己烷(4.3)配制成浓度为 1 mg/mL 的标准储备液,然后根据需要,用正己烷(4.3)稀释至浓度在 1 mg/L~10 mg/L 范围内的工作液。

4.11 壬基酚聚氧乙烯醚标准储备液及工作液:准确称取适量的壬基酚聚氧乙烯醚标准品(4.7),用乙腈(4.2)配制成浓度为 1 mg/mL 的标准储备液,然后根据需要,用乙腈(4.2)稀释至浓度在 2 mg/L~30 mg/L 范围内的工作液。

注:标准储备液在 0℃~4℃ 冰箱中保存有效期为 12 个月,标准工作溶液在 0℃~4℃ 冰箱中保存有效期为 1 个月。

5 仪器和装置

5.1 分析天平,分度值为 0.1 mg。

5.2 具塞锥形瓶,100 mL。

5.3 超声波发生器,频率为 40 kHz。

5.4 油浴锅或其他适当的加热器,精度 ± 1 ℃。

5.5 移液管,2 mL、10 mL、50 mL 的单标移液管或刻度移液管。

5.6 平底烧瓶,磨口,50 mL。

5.7 分液漏斗,150 mL。

5.8 玻璃纤维过滤器,GF8 或玻璃过滤器 G3,直径 70 mm~100 mm。

5.9 真空旋转蒸发器。

5.10 聚酰胺过滤膜,0.45 μm 。

5.11 气相色谱仪(GC),配有质量选择器(MS)。

6 试样制备

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,取样过程应避免毛被损失。

6.1.2 非标准部位取样

如果不能从标准部位取样(如鞋、服装),应在可利用面积内的任意部位取样,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

皮革按 QB/T 2716 的规定进行制备,毛皮按 QB/T 1272 的规定进行制备。

7 分析步骤

7.1 萃取过程

用分析天平(5.1)准确称取 2.5g 剪碎后的试样(精确至 0.1 mg),与 5 g 的无水硫酸钠(4.5)混合后,装入锥形瓶(5.2)中,然后准确加入 50 mL 乙腈(4.2),加塞后置于超声波发生器(5.3)中,连续处理 60 min;取出锥形瓶,冷却至室温;萃取液通过玻璃纤维过滤器(5.8)过滤后,收集滤液。

注:超声波连续处理过程中,溶液温度会逐渐从室温升高至 50 °C 以上,但该过程无需采取降温措施。

7.2 壬基酚的测定

准确移取 10 mL 试样滤液(7.1)于分液漏斗(5.7)中,加入 20 mL 蒸馏水,然后分两次用 20 mL 正己烷(4.3)进行萃取,合并分离出的正己烷萃取液,经无水硫酸钠(4.5)脱水后,旋转蒸发至近干;准确加入 2 mL 正己烷(4.3)溶解残留物,溶液经过聚酰胺过滤膜(5.10)过滤后进行 GC-MS 测定,得到的壬基酚色谱峰面积记为 A_{i1} 。

注:实际检测过程中,对于可预见的高含量的样品,可不采用旋转蒸发的方式对样液进行浓缩处理,而直接将样液定容到合适的体积(如 25 mL),以简化试验操作。

7.3 壬基酚聚氧乙烯醚的测定

准确移取 10 mL 三碘化铝溶液(4.8)于平底烧瓶(5.6)中,将烧瓶置于 90 °C 的油浴锅(5.4)中,使其中的溶剂挥发近干,然后快速加入 10 mL 试样滤液(7.1),并将烧瓶再置于 90 °C 的油浴锅中,回流 10 min。

移出烧瓶,向其中缓慢加入 20 mL 蒸馏水,冷却至室温,然后将瓶中的液体转移至分液漏斗(5.7)中,分两次用 20 mL 正己烷(4.3)进行萃取,合并分离出的正己烷萃取液,滴加硫代硫酸钠溶液(4.9)并振荡至溶液颜色消失,分离出的正己烷,经无水硫酸钠(4.5)脱水后,旋转蒸发至近干;准确加入 2 mL 正己烷(4.3)溶解残留物,溶液经过聚酰胺过滤膜(5.10)过滤后进行 GC-MS 测定,得到的壬基酚色谱峰面积记为 A_{i2} 。

注:试验中也可参照附录 A 制备适量的三碘化铝,然后直接向其中加入 10 mL 试样萃取液,于 90 °C 下回流 10 min。

7.4 气相色谱-质谱(GC-MS)测试条件

7.4.1 气相色谱(GC)条件如下:

- 进样系统:不分流;
- 载气:氦气;
- 进样量:1 μ L;
- 毛细管色谱柱:30 m \times 0.25 mm(内径) \times 1 μ m(膜厚),如 DB-5 ms 石英毛细管柱;
- 气体流量:1.0 mL/min;

- 进样口温度：280 ℃；
- 色谱质谱接口温度：250 ℃；
- 柱温：80 ℃ 保持 1 min, 10 ℃/min 升温至 280 ℃, 保持 10 min。

7.4.2 质谱(MS)条件如下：

- 电离方式：EI；
- 电离能量：70 eV；
- 检测方式：选择离子监测(SIM), $m/z = 107, 121, 135, 149$ ；
- 质量扫描范围：(50~300)amu；
- 离子源温度：230 ℃；
- 四级杆温度：150 ℃；
- 溶剂延迟：5 min。

7.5 气相色谱-质谱(GC-MS)测定

首先对待测样品进行全扫描,通过与壬基酚标准样品的保留时间和质谱图的对照,进行定性分析。然后根据列出的监测离子,以选择监测离子模式进行外标法定量。

按照 GC-MS 条件对壬基酚聚氧乙烯醚标准工作液(4.11)进行分析,得到的壬基酚的选择监测离子色谱图见图 B.1,质谱图见图 B.2。

7.6 标准工作曲线的绘制

7.6.1 壬基酚标准工作曲线

移取壬基酚标准工作液(4.10),经过聚酰胺过滤膜(5.10)过滤后进行 GC-MS 测定。根据峰面积和壬基酚浓度的对应关系,绘制壬基酚的标准工作曲线,至少 5 个浓度点。

7.6.2 壬基酚聚氧乙烯醚标准工作曲线

准确移取 10 mL 壬基酚聚氧乙烯醚标准工作液(4.11),按照 7.3 测定最终样液中壬基酚的含量,根据色谱峰面积和壬基酚聚氧乙烯醚浓度的对应关系,绘制标准工作曲线,至少 5 个浓度点。

7.7 空白试验

除不加样品外,按照 7.1~7.5 步骤进行试验。

7.8 计算

按照式(1)和式(2)分别计算样品中壬基酚及壬基酚聚氧乙烯醚的含量：

$$x_{NP} = \frac{V}{m} \times c_{s1} \dots\dots\dots(1)$$

$$x_{NPEO} = \frac{V}{m} \times c_{s2} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

- x_{NP} —— 样品中壬基酚的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；
- x_{NPEO} —— 样品中壬基酚聚氧乙烯醚的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；
- V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL)；
- m —— 最终样液体积所代表的样品质量,单位为克(g)；
- c_{s1} —— 从标准曲线中查得的壬基酚含量,单位为毫克每升(mg/L)；
- c_{s2} —— 从标准曲线中查得的壬基酚聚氧乙烯醚含量,单位为毫克每升(mg/L)。

购买单位：北京中培质联 防伪编号：2020-1030-0319-0291-3177 订单号：0100201030070494

计算 c_{s1} 时,应从 A_{i1} 中扣除空白试验时得到的色谱峰面积;计算 c_{s2} 时,应从 A_{i2} 中扣除空白试验得到的色谱峰面积以及 7.2 中得到的色谱峰面积 A_{i1} 。

7.9 检测限和回收率

本方法对样品中壬基酚、壬基酚聚氧乙烯醚的检测限分别为 1.0 mg/kg 和 3.0 mg/kg。方法的回收率在 80%~110%之间。

8 结果表示

两次平行测定结果的相对偏差应小于 10%。样品中壬基酚及壬基酚聚氧乙烯醚的含量以两次平行试验结果的算术平均值表示,单位为 mg/kg,结果保留至小数点后一位。

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、种类、取样的详细信息;
- c) 样品中壬基酚以及壬基酚聚氧乙烯醚的含量;
- d) 试验过程中所出现的异常现象;
- e) 实测方法与本标准不同之处;
- f) 试验人员、日期。

北京中培质联 专用

附录 A
(资料性附录)
三碘化铝的制备

A.1 试剂

- A.1.1 碘,纯度 $\geq 99.5\%$ 。
- A.1.2 铝(铝箔或铝粉),纯度 $\geq 99\%$ 。
- A.1.3 乙腈,色谱纯。

A.2 仪器

- A.2.1 分析天平,精度为 0.01 g。
- A.2.2 平底烧瓶,磨口,50 mL。
- A.2.3 油浴锅或其他适当的加热器,温度范围:室温至 100 °C,精度 ± 1 °C。

A.3 步骤

称取 3.2 g 的碘(A.1.1)、0.4 g 的铝(A.1.2)于烧瓶中,加入 10 mL 乙腈(A.1.3)后,于 90 °C 油浴锅中加热回流至瓶内颜色消失(约 2 h)。烧瓶底部的白色物质为三碘化铝(约 2 g),直接用于试验。

附录 B
(资料性附录)

壬基酚的 GC-MS 色谱图及质谱图

壬基酚及壬基酚聚氧乙烯醚的 GC-MS 色谱图和质谱图见图 B.1 和图 B.2。

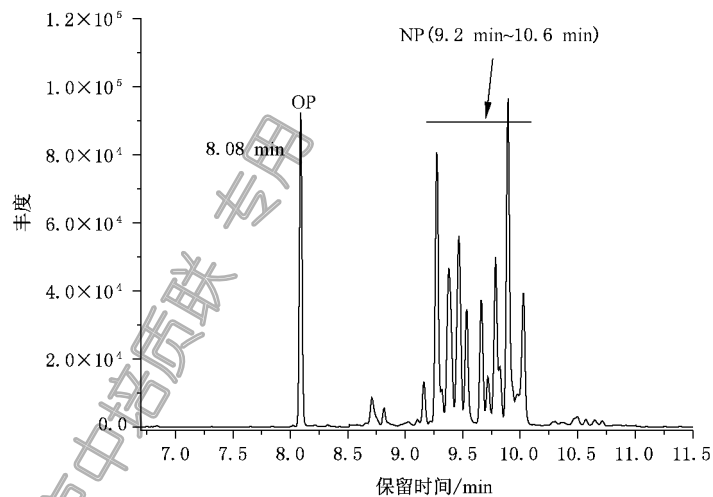


图 B.1 壬基酚(NP)的 GC-MS 色谱图

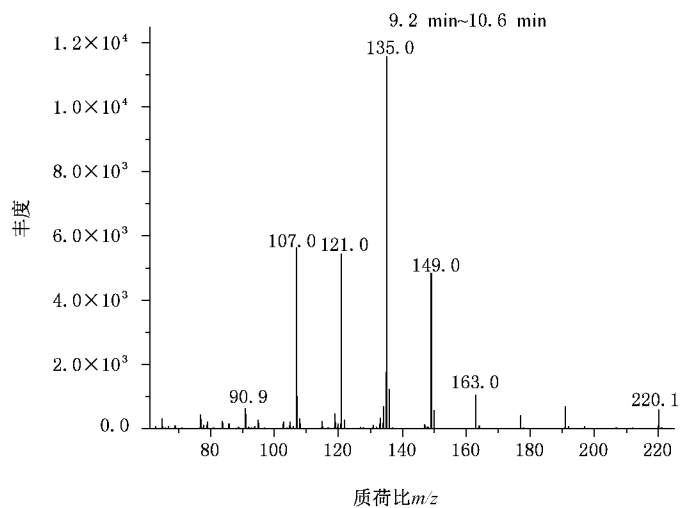



图 B.2 壬基酚(NP)的 GC-MS/EI 质谱图

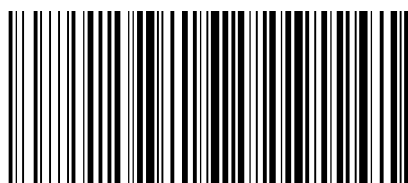
在保留时间范围内,碎片离子(m/z)丰度比:107 : 121 : 135 : 149 \approx 40 : 30 : 100 : 42。

 **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 33285-2016
购买者: 北京中培质联
订单号: 0100201030070494
防伪号: 2020-1030-0319-0291-3177
时 间: 2020-10-30
定 价: 21元



GB/T 33285-2016

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
皮 革 和 毛 皮 化 学 试 验
壬 基 酚 及 壬 基 酚 聚 氧 乙 烯 醚 含 量 的 测 定

GB/T 33285—2016

*

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

2016年12月第一版

*

书号: 155066·1-54794

版权专有 侵权必究