



中华人民共和国国家标准

GB/T 38403—2019

皮革和毛皮 化学试验 防霉剂 (TCMTB、PCMC、OPP、OIT)的测定： 液相色谱法

**Leather and fur—Chemical tests—Determination of the preservative
(TCMTB, PCMC, OPP, OIT) content: Liquid chromatography**

[ISO 13365: 2011, Leather—Chemical tests—Determination of the
preservative (TCMTB, PCMC, OPP, OIT) content in leather by liquid
chromatography, 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: 0100201030070487 防伪编号: 2020-1030-0314-2877-7574 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。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 13365:2011《皮革 化学试验 用液相色谱法测定皮革中防腐剂(TCMTB、PCMC、OPP、OIT)含量》。

本标准与 ISO 13365:2011 相比在结构上有较多调整,附录 A 给出了本标准与 ISO 13365:2011 的章条编号对照一览表。

本标准与 ISO 13365:2011 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,本标准还进行了以下编辑性修改:

- 标准名称修改为“皮革和毛皮 化学试验 防霉剂(TCMTB、PCMC、OPP、OIT)的测定:液相色谱法”;
- 删除了 ISO 13365:2011“1 范围”中的注;
- 增加了资料性附录 C“四种防霉剂的中英文名称、CAS 号等相关信息”和资料性附录 D“四种防霉剂的 HPLC-DAD 色谱图和光谱图”。

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:浙江方圆检测集团股份有限公司、嘉兴学院、浙江通天星集团股份有限公司、中国皮革制鞋研究院有限公司、国家毛皮质量监督检验中心、国家皮革质量监督检验中心(浙江)、福州海关检验检疫技术中心、广东新虎威实业投资有限公司。

本标准主要起草人:马贺伟、沈云、王强、黄新霞、那日苏、步巧巧、陈旻实、孙冬、章文福。

北京中培质联 专利

订单号: 0100201030070487 防伪编号: 2020-1030-0314-2877-7574 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 防霉剂 (TCMTB、PCMC、OPP、OIT)的测定： 液相色谱法

1 范围

本标准规定了皮革、毛皮及其制品中苯噻氰(TCMTB)、4-氯-3-甲基苯酚(PCMC)、邻苯基苯酚(OPP)、N-辛基异噻唑啉酮(OIT)四种防霉剂含量的液相色谱测定方法。

本标准适用于各种皮革、毛皮及其制品中 TCMTB、PCMC、OPP、OIT 四种防霉剂的测定。

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 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

在超声波作用下,用乙腈萃取出试样中的防霉剂,将萃取液经过滤膜净化处理后,进行液相色谱-紫外(HPLC-UV)测定。

4 试剂和材料

除非另有规定,所用试剂均为分析纯。

4.1 水:HPLC测试用水应符合 GB/T 6682 中一级水的规定,其他试验用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规定。

4.2 乙腈:色谱纯。

4.3 无水硫酸钠(使用前在 400 °C 下烘干 4 h,然后在密闭的干燥器中保存)。

4.4 TCMTB、PCMC、OPP、OIT 标准品:TCMTB、OIT 纯度 $\geq 99.7\%$,PCMC、OPP 纯度 $\geq 99.5\%$ 。

注:4种防霉剂标准品的相关信息及谱图分别参见附录 C、附录 D。

4.5 标准储备溶液:分别称取适量的4种标准品,用乙腈(4.2)配制成质量浓度为 100 mg/L 的混合标准储备溶液。

4.6 标准工作溶液:根据需要,用乙腈(4.2)将标准储备溶液(4.5)稀释至适当质量浓度的标准工作溶液。

5 仪器和设备

- 5.1 分析天平:精度 0.1 mg。
- 5.2 超声波发生器:工作频率 40 kHz。
- 5.3 具塞锥形瓶,100 mL。
- 5.4 有机滤膜:0.45 μm 。
- 5.5 液相色谱仪:配有紫外检测器或其他合适的检测器。

6 试验步骤

6.1 取样

皮革:按 QB/T 2706 规定进行。

毛皮:按 QB/T 1267 规定进行,取样过程应避免毛被损失,保持毛被完好。

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,试样应具有代表性,并应在试验报告中注明。

6.2 试样的制备

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

蓝湿革、白湿革等非成革取样前应先按 QB/T 1272、QB/T 2716 的规定进行干燥。

6.3 萃取

称取 (1 ± 0.01) g 试样(精确至 0.1 mg),混入约 5 g 的无水硫酸钠(4.3),加入 100 mL 锥形瓶(5.3)中;准确加入 20 mL 乙腈(4.2),加塞后置于超声波发生器(5.2)中,在室温下超声萃取 (60 ± 5) min,超声功率为 80%,萃取过程中应控制萃取温度不超过 35 $^{\circ}\text{C}$;萃取液经滤膜(5.4)过滤,进行 HPLC 测试。

6.4 液相色谱仪(HPLC)分析(推荐)

流速:1.0 mL/min。

色谱柱:XDB C_{18} (5 μm \times 250 mm \times 4.6 mm),带预柱。

紫外检测波长:280 nm。

柱温:30 $^{\circ}\text{C}$ 。

进样体积:10 μL 。

流动相:等梯度洗脱,水:乙腈=30:70(体积比)。

6.5 标准工作曲线制作

制备至少 6 组质量浓度为 0.5 mg/L~10.0 mg/L 的标准工作溶液(4.6),经滤膜(5.4)过滤后进行 HPLC 测定。根据峰面积和质量浓度的对应关系,分别绘制四种防霉剂的标准曲线。

7 结果计算和表述

7.1 防霉剂含量的计算

试样中防霉剂的含量按照式(1)进行计算:

$$w = \frac{\rho_i \times V}{m} \times \beta \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

w ——试样中防霉剂的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)，精确至 0.1 mg/kg；

ρ_i ——从工作曲线中查得的防霉剂含量，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

V ——定容体积，单位为毫升(mL)；

m ——试样质量，单位为克(g)；

β ——稀释倍数，标准规定条件下为 1。

7.2 试样中防霉剂含量(以绝干质量计)的换算

试样中防霉剂的含量(以绝干质量计)按照式(2)进行计算：

$$w_D = w \times D \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中：

w_D ——试样中防霉剂的含量(以绝干质量计)，单位为毫克每千克(mg/kg)，精确至 0.1 mg/kg；

w ——试样中防霉剂的含量[由式(1)计算获得]，单位为毫克每千克(mg/kg)；

D ——换算系数。

其中：

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

式中：

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

7.3 结果的表述

试样中的防霉剂含量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不大于 10%。

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

本方法检测限为 10.0 mg/kg。

8 方法的可行性

方法的可行性以加标回收率表示，四种防霉剂的回收率均应大于 85%。

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、编号、类型、厂家(或商标)；
- c) 液相色谱检测的方法种类；
- d) 试样中的防霉剂含量(mg/kg)，精确至 0.1 mg/kg；
- e) 若测试结果以试样的绝干质量为基准，应注明试样中的挥发物含量(%)，精确至 0.1%。
- f) 试验中出现的异常现象；
- g) 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 13365:2011 相比的结构变化情况

本标准与 ISO 13365:2011 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 13365:2011 的章条编号对照情况

本标准章条编号	对应的 ISO 13365:2011 章条编号
1	第 1 章的部分内容
4.1	4.10
4.2	4.9
4.3	—
4.4	4.1、4.3、4.5、4.7
4.5	4.2、4.4、4.6、4.8
4.6	—
5.2	5.4
5.3	—
5.4	5.5
5.5	5.2
6.1、6.2	6.1
6.3	6.2
6.4	6.3、5.3
6.5	6.4
7.1、7.2	7
7.3	—
8	—
9	8
附录 A~附录 D	—

订单号: 0100201030070487 防伪编号: 2020-1030-0314-2877-7574 购买单位: 北京中培质联

附录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 13365:2011 的技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 13365:2011 的技术性差异及其原因。

表 B.1 本标准与 ISO 13365:2011 的技术性差异及其原因

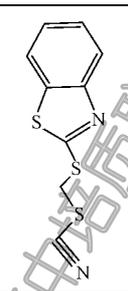
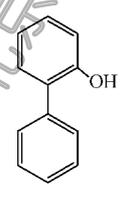
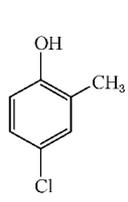
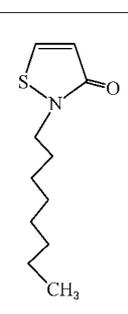
本标准的章条编号	技术性差异	原因
1	增加对毛皮的适用性,扩大了标准的使用范围	符合 GB/T 1.1 的编写规定,并适合我国需要
2	关于规范性引用文件,本标准做了具有技术性差异的调整,调整的情况具体反映在第 2 章“规范性引用文件”中,具体调整如下: ——增加引用了 GB/T 6682(见 4.1); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1267,代替了 ISO 2418(见 6.1); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1272,代替了 ISO 4044(见 6.2); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1273,代替了 ISO 4684(见 7.2); ——用修改采用国际标准的 QB/T 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(见 6.2); ——用修改采用国际标准的 QB/T 2747,代替了 ISO 4684(见 7.2)	将 ISO 13365:2011 中引用的 ISO 标准改为我国的标准,便于我国使用;增加了对试验用水标准的引用,便于对试验用水做出规定
4.1	增加了对试验用水的要求	规范用水规格,便于标准的使用和统一
4.3	增加了无水硫酸钠	无水硫酸钠用于消除试样中水分对检测结果造成的干扰
4.4	修改了 OIT 标准品的纯度要求	根据我国实际修改,提高测试准确度
4.5	修改了标准储备液的质量浓度	符合我国习惯,便于使用
4.6	增加了“4.6 标准工作溶液”	便于操作
5.3	增加了“5.3 具塞锥形瓶”	根据实际需要,便于试验操作
6.1、6.2	增加了毛皮处置部分	与标准范围相对应
6.3	萃取过程中增加了无水硫酸钠,用于吸收水分	消除试样中水分对结果造成的干扰
6.4	对 HPLC 参数进行了适当调整	根据我国的仪器型号及参数,结合具体的试验验证调整,便于使用
7	计算公式进行了简化调整; 增加了结果平行性的要求; 增加了方法的检测限	与行业内其他相关标准保持一致,使测试结果更准确,便于使用
8	增加了“8 方法的可行性”	与行业内其他相关标准保持一致
9	删除了 ISO 13365:2011 中关于样品详细来源的说明	不符合我国实际,故删除

附 录 C
(资料性附录)

四种防霉剂的中英文名称、CAS号等相关信息

四种防霉剂的相关信息见表 C.1。

表 C.1 四种防霉剂的中英文名称、CAS号等相关信息

中文名称	英文名称	CAS号	化学结构式	分子式	相对分子质量
苯噻氰 2-(硫氰酸甲基巯基)苯并噻唑 2-(氰硫基甲巯基)苯并噻唑 英文缩写为:TCMTB	thiocyanic acid 2-(thiocyanatomethylthio)benzo- thiazole 2-(benzothiazolylthio) methyl es- ter 英文缩写为:TCMTB	21564-17-0		$C_9H_6N_2S_3$	238.3
邻苯基苯酚 邻羟基联苯 2-羟基联苯 英文缩写为:OPP	ortho-phenyl phenol o-phenyl phenol 2-phenyl phenol 英文缩写为:OPP	90-43-7		$C_{12}H_{10}O$	170.2
对氯间甲酚 4-氯-3-甲基苯酚 4-氯间甲酚 英文缩写为:PCMC	4-chloro-3-methylphenol 4-chloro-m-cresol methyl-4-chlorophenol 英文缩写为:PCMC	59-50-7		C_7H_7ClO	142.6
辛噻酮 N-辛基异噻唑啉酮 辛基异噻唑啉酮 英文缩写为:OIT	octhilonone octyl-2H-isothiazol-3-one octyl isothi azolinone 英文缩写为:OIT	26530-20-1		$C_{11}H_{19}NOS$	213.3

附录 D
(资料性附录)

四种防霉剂的 HPLC-DAD 色谱图和光谱图

四种防霉剂的 HPLC-DAD 色谱图和光谱图分别见图 D.1 和图 D.2。

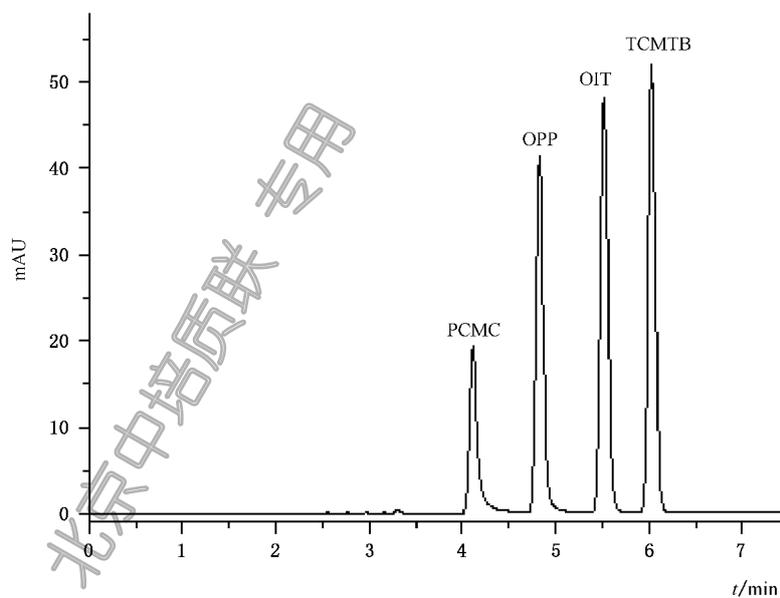


图 D.1 四种防霉剂的 HPLC-DAD 色谱图

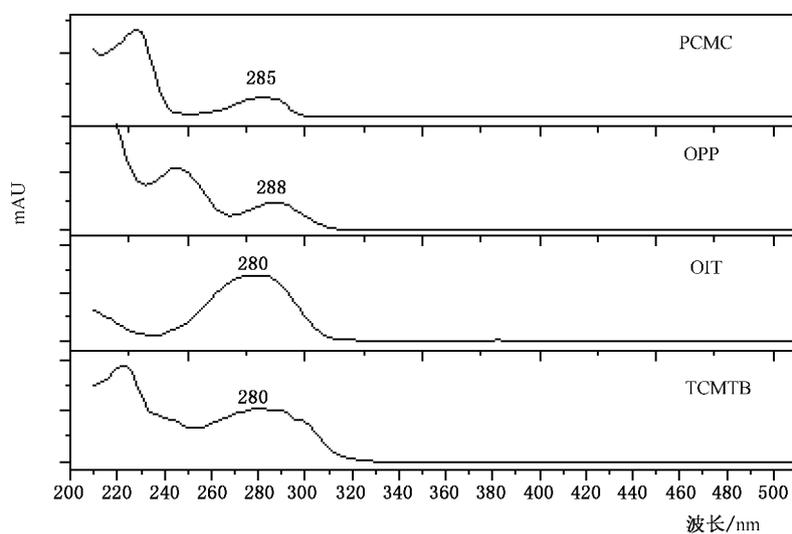


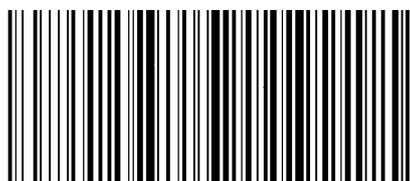
图 D.2 四种防霉剂的 HPLC-DAD 光谱图

 **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 38403-2019
购买者: 北京中培质联
订单号: 0100201030070487
防伪号: 2020-1030-0314-2877-7574
时 间: 2020-10-30
定 价: 21元



GB/T 38403-2019

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
皮革和毛皮 化学试验 防霉剂
(TCMTB、PCMC、OPP、OIT)的测定:
液相色谱法

GB/T 38403—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: 155066·1-64073

版权专有 侵权必究