

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 22931—2008

---

## 皮革和毛皮 化学试验 增塑剂的测定

Leather and fur—Chemical tests—  
Determination of plasticizers

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

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
皮 革 和 毛 皮 化 学 试 验  
增 塑 剂 的 测 定

GB/T 22931—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](http://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 13 千字  
2009年4月第一版 2009年4月第一次印刷

\*

书号: 155066·1-36650

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

## 前 言

本标准的附录 A 为规范性附录,附录 B、附录 C 和附录 D 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、中国皮革和制鞋工业研究院。

本标准主要起草人:沈兵、竺媚筠、赵立国、应晓虹、奚奇辉。

# 皮革和毛皮 化学试验

## 增塑剂的测定

### 1 范围

本标准规定了皮革、毛皮中六种增塑剂(见附录 A)含量的测定方法。

本标准适用于各类皮革、毛皮及其制品。

### 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。

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 1273 毛皮成品 挥发物含量的测定

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

试样经三氯甲烷超声波萃取,萃取液经氧化铝层析柱净化、定容,用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定,外标法定量。

### 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符合 GB/T 6682 的三级水或相当纯度的水。

4.1 三氯甲烷,重蒸备用。

4.2 正己烷,重蒸备用。

4.3 丙酮,重蒸备用。

4.4 丙酮正己烷洗脱液,10 mL 丙酮(4.3)和 100 mL 正己烷(4.2)混合配制。

4.5 氧化铝,层析用中性氧化铝,100 目~200 目,105 °C 干燥 2 h,置于干燥器中冷却至室温,每 100 g 中加入约 2.5 mL 水降活,混匀后密封,放置 12 h 后使用。

不同厂家和不同批号氧化铝的活性有差异,降活时应根据具体购置的氧化铝产品略作调整,降活后氧化铝活性应符合 7.1 要求。

4.6 氧化铝层析柱,在直径约 1 cm 的玻璃层析柱底部塞入一些脱脂棉,干法装入氧化铝(4.5)约 2 cm 高,轻轻敲实后备用。

4.7 标准品,6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂,纯度大于等于 98%。

4.8 标准储备溶液,分别准确称取适量的每种邻苯二甲酸酯类增塑剂标准品(4.7),用正己烷分别配制

成浓度为 1 mg/mL 的标准储备液。

注：该溶液可在 0℃~4℃ 冰箱中保存，有效期为 12 个月。

4.9 混合标准溶液，根据需要再用正己烷将标准储备溶液(4.8)稀释成合适浓度的混合标准溶液。

## 5 仪器和装置

5.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)

5.2 分析天平，精确至 0.1 mg。

5.3 旋转蒸发器。

5.4 超声波发生器：工作频率 50 kHz。

## 6 试样制备

### 6.1 取样

#### 6.1.1 标准部位取样

6.1.1.1 皮革：按 QB/T 2706 的规定进行。

6.1.1.2 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，样品应具有代表性，并在试验报告中详细记录取样情况。

注：切取样块过程中避免损伤毛被，保持毛被完好。

### 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。

6.2.3 除去试样上面的胶水、附着物，将试样混匀，装入清洁的试样瓶内待测。

## 7 试验步骤

### 7.1 氧化铝活性试验

取氧化铝层析柱(4.6)，先用 5 mL 正己烷(4.2)淋洗，然后将 1 mL 混合标准溶液(4.9)加入到层析柱中，用 30 mL 正己烷(4.2)分多次淋洗，弃去淋洗液。再用 30 mL 丙酮正己烷洗脱液(4.4)分多次洗脱，收集洗脱液于 100 mL 平底烧瓶中，于旋转蒸发器(5.3)中(60±5)℃ 低真空浓缩至近干，缓氮气流吹干，准确加入 1 mL 正己烷溶解残渣。按 7.5 用 GC-MS 测定，计算回收率，回收率应大于 90%。

注：淋洗和洗脱时，每次加液宜等上一次溶液即将流尽但尚未流尽时进行，整个过程不宜使层析柱干涸。

### 7.2 萃取

称取约 1.0 g 试样(精确至 0.001 g)，置于 100 mL 具塞三角烧瓶中，加入 20 mL 三氯甲烷(4.1)，于超声波发生器(5.4)中常温萃取 15 min。将萃取液用定性滤纸过滤至圆底烧瓶中，残渣再用相同方法萃取两次，合并滤液。滤液于旋转蒸发器(5.3)中(60±5)℃ 低真空浓缩至近干，加 2 mL 正己烷(4.2)溶解残渣。

### 7.3 净化

取氧化铝层析柱(4.6)，先用 5 mL 正己烷(4.2)淋洗，然后将样品萃取液加入到层析柱中，用少量正己烷洗涤容器，洗涤液并入层析柱中。用 30 mL 正己烷(4.2)分多次淋洗，弃去淋洗液。再用 30 mL 丙酮正己烷洗脱液(4.4)分多次洗脱，收集洗脱液于 100 mL 平底烧瓶中，于旋转蒸发器(5.3)中(60±5)℃ 低真空浓缩至近干，缓氮气流吹干，准确加入 1 mL 正己烷溶解残渣，供气相色谱-质谱测定和确证。

注：溶解残渣时，可根据实际需要确定加入正己烷的体积，但注意正己烷的体积对检测限的影响。

#### 7.4 标准工作曲线的制作

将混合标准溶液(4.9)用正己烷逐级稀释成适当浓度的系列工作液,按 7.5.1 的条件测定,以峰面积为纵坐标,增塑剂浓度为横坐标,绘制工作曲线。

#### 7.5 测定

##### 7.5.1 气相色谱-质谱分析条件

由于测试结果与使用的仪器和条件有关,因此不可能给出色谱分析的普遍参数。采用下列参数已被证明对测试是合适的:

- a) 色谱柱:DB-5 MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm 或相当者;
- b) 色谱柱温度:90 °C(0 min) $\xrightarrow{20\text{ °C/min}}$ 260 °C(20 min);
- c) 进样口温度:270 °C;
- d) 色谱-质谱接口温度:270 °C;
- e) 离子源温度:230 °C;
- f) 四极杆温度:150 °C;
- g) 电离方式:EI,能量 70 eV;
- h) 数据采集:SIM,选择离子参见附录 B;
- i) 载气:氮气,纯度≥99.999%,流量 1.0 mL/min;
- j) 进样方式:分流,分流比 1:10;
- k) 进样量:1 μL。

##### 7.5.2 GC-MS 测定

将 7.3 所得的试样溶液用 GC-MS 测定,对照标准工作曲线计算增塑剂的浓度。试样溶液中增塑剂的响应值应在仪器检测的线性范围内,以保留时间和选择离子的丰度比定性,峰面积定量。增塑剂的 GC-MS 选择离子总离子流标准谱图参见附录 C。

### 8 结果表述

#### 8.1 增塑剂含量的计算

试样中增塑剂含量按式(1)计算:

$$w_i = \frac{c_i \times V}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $w_i$ ——试样中增塑剂含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- $c_i$ ——由标准工作曲线所得的试样溶液中增塑剂的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- $V$ ——试样最终定容体积,单位为毫升(mL);
- $m$ ——试样称取的质量,单位为克(g)。

#### 8.2 以绝干质量计算的试样中增塑剂含量的换算

以绝干质量计算的试样中增塑剂含量按式(2)计算:

$$w_{i-dry} = w_i \times D \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- $w_{i-dry}$ ——以绝干质量计算的试样中增塑剂含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- $w_i$ ——试样中的增塑剂含量(以试样实际质量计算),单位为毫克每千克(mg/kg);
- $D$ ——转换成绝干质量的换算系数[ $D = \frac{100}{100 - W}$ ,  $W$  为按 QB/T 2717 或 QB/T 1273(带毛)测得的样品中的挥发物含量,%]。

### 8.3 结果表示

增塑剂含量应注明是以试样实际质量为基准,还是以试样绝干质量计算为基准,用 mg/kg 表示,修约至 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%。

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

### 8.4 检测限和回收率

本方法的检测限和回收率参见附录 D。

## 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) 样品中的增塑剂含量(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

(规范性附录)

## 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂种类表

6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂种类见表 A.1。

表 A.1 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂

序 号	邻苯二甲酸酯类增塑剂名称	英文名称	化学文摘编号	化学分子式
1	邻苯二甲酸二丁酯	dibutyl phthalate(DBP)	000084-74-2	$C_{16}H_{22}O_4$
2	邻苯二甲酸丁基苄基酯	benzylbutyl phthalate(BBP)	000085-68-7	$C_{19}H_{20}O_4$
3	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	di(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)	000117-81-7	$C_{24}H_{38}O_4$
4	邻苯二甲酸二异壬酯	diisononyl phthalate(DINP)	028553-12-0	$C_{26}H_{42}O_4$
5	邻苯二甲酸二辛酯	dinonyl phthalate(DNOP)	000117-84-0	$C_{24}H_{38}O_4$
6	邻苯二甲酸二异癸酯	diisodecyl phthalate(DIDP)	026761-40-0	$C_{28}H_{46}O_4$



附录 B  
(资料性附录)

6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的保留时间、选择离子特征表

6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的保留时间、选择离子特征见表 B.1。

表 B.1 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的保留时间、选择离子特征

序 号	邻苯二甲酸酯类增塑剂名称	保留时间/min	特征离子	
			定量	定性
1	邻苯二甲酸二丁酯	8.33	149	205, 223
2	邻苯二甲酸丁基苄基酯	10.76	149	91, 206
3	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	12.46	149	167, 279
4	邻苯二甲酸二异壬酯	14~25	149	167, 279, 293, 307
5	邻苯二甲酸二辛酯			
6	邻苯二甲酸二异癸酯			

附录 C  
(资料性附录)  
标准色谱图

DINP、DEHP、DBP、DIDP、DNOP 和 BBP 的 GC-MS 选择离子总离子流标准色谱图见图 C.1。

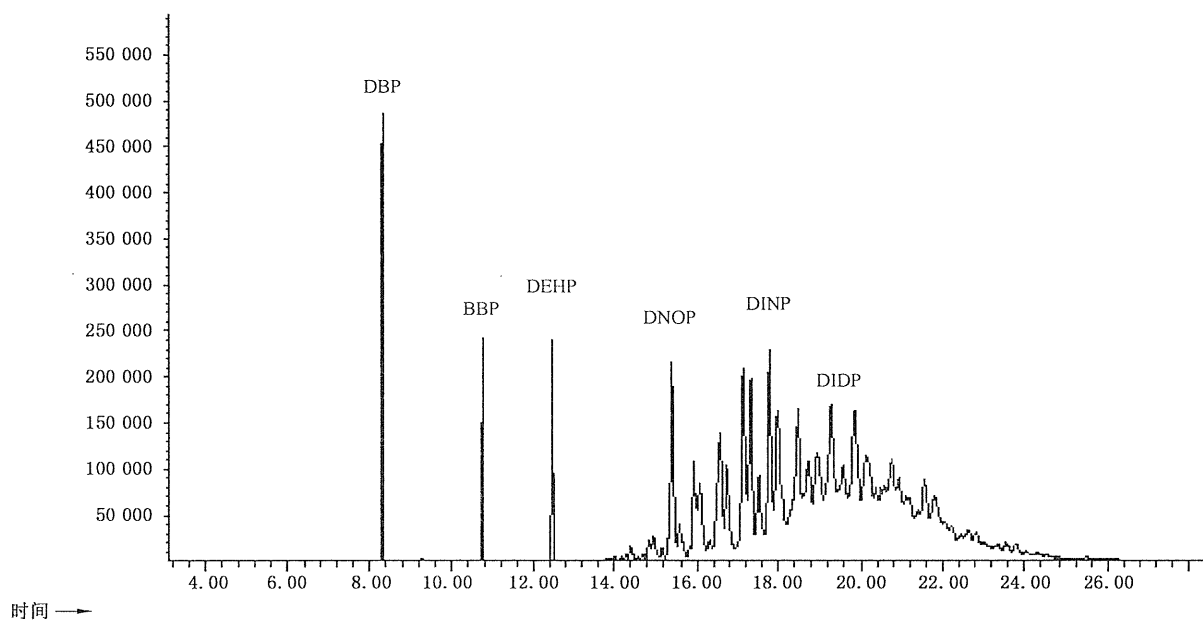


图 C.1 DINP、DEHP、DBP、DIDP、DNOP 和 BBP 的 GC-MS 选择离子总离子流标准色谱图

附录 D  
(资料性附录)  
方法的检测限和回收率

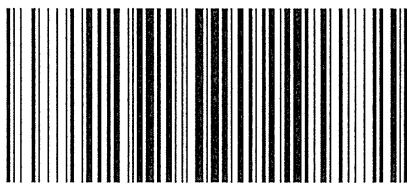
D.1 检测低限

本方法的检测低限:DBP、BBP、DEHP 和 DNOP 为 20 mg/kg, DINP 和 DIDP 为 100 mg/kg。

D.2 加标回收率

本方法的加标回收率:DBP、BBP、DEHP 和 DNOP 加标浓度为 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、DINP 和 DIDP 加标浓度为 200  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时,回收率为 80%~120%。

---



GB/T 22931-2008

版权专有 侵权必究

\*

书号:155066·1-36650