



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

鞋类 化学试验方法 含氯苯酚的测定 气相 色谱-串联质谱法

Footwear—Chemical test method—Determination of chlorinated phenols—GC-
MS/MS

征求意见稿

本稿完成时间：2024-06-11

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国轻工业联合会提出。

本文件由全国制鞋标准化技术委员会（SAC/TC 305）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

鞋类 化学试验方法 含氯苯酚的测定 气相色谱-串联质谱法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了鞋类和鞋类部件中含氯苯酚的气相色谱-串联质谱（GC-MS/MS）测定方法。

本文件适用于鞋类和鞋类部件中纺织品、皮革、毛皮、合成革和人造革材料中含氯苯酚的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

用适当溶剂提取试样，提取液经乙酸酐乙酰化后以正己烷萃取，气相色谱-串联质谱（GC-MS/MS）进行测定，内标法定量。

5 试剂和材料

- 5.1 总则：除非另有规定，所用试剂均为分析纯，试验用水为符合 GB/T 6682 规定的三级水。
- 5.2 氢氧化钾，纯度 $\geq 85.0\%$ 。
- 5.3 氢氧化钾水溶液， 2.0 mol/L 。
- 5.4 无水硫酸钠，纯度 $\geq 99.0\%$ 。
- 5.5 乙酸酐，纯度 $\geq 98.5\%$ 。
- 5.6 甲醇，试样萃取时使用分析纯试剂，标准物质配制时使用色谱纯试剂。
- 5.7 正己烷，色谱纯。
- 5.8 含氯苯酚（CP）标准物质，纯度 $\geq 95\%$ ，附录 A 给出了 19 种含氯苯酚的具体信息。
- 5.9 2-氯苯酚- d_4 ，化学文摘编号（CAS 号）：93951-73-6，纯度 $\geq 94\%$ ，内标物。
- 5.10 2,4-二氯苯酚- d_3 ，CAS 号：93951-74-7，纯度 $\geq 94\%$ ，内标物。
- 5.11 2,3,4,6-四氯苯酚- $^{13}\text{C}_6$ ，CAS 号：1246820-81-4，纯度 $\geq 94\%$ ，内标物。

- 5.12 五氯苯酚-¹³C₆, CAS号: 85380-74-1, 纯度≥94%, 内标物。
- 5.13 CP 储备溶液, 用甲醇(5.6)将附录A所列的CP标准物质配制成浓度为1000 mg/L的储备溶液。
- 5.14 CP 混合工作溶液(10 mg/L), 移取适量的CP储备溶液(5.13), 用甲醇(5.6)配制成10 mg/L的混合工作溶液。
- 5.15 CP 混合工作溶液(1 mg/L), 移取适量的CP混合工作溶液(10 mg/L)(5.14), 用甲醇(5.6)配制成1 mg/L的混合工作溶液。
- 5.16 内标储备溶液, 用甲醇(5.6)将内标物质(5.9~5.12)配制成浓度为100 mg/L的内标储备溶液。
- 5.17 内标混合工作溶液, 移取适量的内标储备溶液(5.16)用甲醇(5.6)配制成浓度为20 mg/L的内标混合工作溶液。

6 设备和仪器

- 6.1 气相色谱-三重四极杆质谱仪(GC-MS/MS), 配有电子轰击电离源(EI源)。
- 6.2 分析天平, 精度0.0001 g。
- 6.3 超声波提取器。
- 6.4 离心机。
- 6.5 振荡装置, 能通过机械振荡实现液液萃取。
- 6.6 密闭容器, 能够分离有机相和水相, 例如40 mL带可密封的螺纹盖玻璃瓶。
- 6.7 旋涡混合器。
- 6.8 离心管, 10 mL, 50 mL。
- 6.9 GC样品瓶, 2 mL。
- 6.10 容量瓶。
- 6.11 有机相微孔滤膜, 0.22 μm。

7 试验步骤

7.1 试样制备

试样从鞋类产品和鞋类材料的单一材料中制取, 如纺织品、皮革、毛皮、合成革、人造革等, 并制成直径(边长)约4 mm或更小的试样。

7.2 试样提取

称取1.0 g(精确至0.0001 g)试样于密闭容器(6.6)中, 加入10 mL氢氧化钾水溶液(5.3)和10 mL甲醇(5.6), 再加入25 μL内标混合工作溶液(5.17), 盖紧瓶盖后, 置于超声波提取器(6.3)中(70±3) °C超声萃取2 h, 萃取结束后冷却至室温。如有需要, 将萃取液转移至50 mL离心管(6.8)中, 置于离心机(6.4)中离心5 min, 将上清液转移至另一干净的密闭容器(6.6)中。

7.3 乙酰化

将按照7.2处理后的萃取液中加入2.5 mL乙酸酐(5.5)、置于旋涡混合器(6.7)上涡旋60 s, 再加入5 mL正己烷(5.7), 将密闭容器置于振荡装置(6.5)上振荡30 min, 静置分层后, 取上层溶液(如有需要, 取上层溶液于10 mL离心管(6.8)中, 置于离心机(6.4)中离心5 min)经装有适量无水硫酸钠(5.4)的有机微孔滤膜(6.11)过滤到进样瓶(6.9), 供GC-MS/MS(6.1)测定。

7.4 乙酰化混合标准工作溶液的制备

分别移取50 μL、200 μL的CP混合工作溶液（5.15）、50 μL、100 μL、200 μL的CP混合工作溶液（5.14）于已加入10 mL氢氧化钾水溶液（5.3）和10 mL甲醇（5.6）的密闭容器（6.6）中，再加入25 μL内标混合工作溶液（5.17），按照上述7.3步骤处理CP和内标混合工作溶液，最终得到10 μg/L、40 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、400 μg/L含内标100 μg/L的CP标准工作溶液。

7.5 气相色谱-串联质谱法（GC-MS/MS）测定

气相色谱-三重四极杆质谱仪（GC-MS/MS）（6.1）进行测定，附录B给出的仪器条件已被证明是可行的。

7.6 空白试验

除了不加试样外，按上述7.2~7.3步骤进行。

8 结果表达

8.1 校准曲线

根据式(1)建立线性回归函数：

$$\frac{A_s}{A_{is}} = a \times \frac{C_s}{C_{is}} + b \dots\dots\dots (1)$$

式中：

A_s ——标准工作溶液中CP的峰面积；

A_{is} ——标准工作溶液中内标的峰面积；

C_s ——标准工作溶液中CP的浓度，单位为微克每升（μg/L）；

C_{is} ——标准工作溶液中内标的浓度，单位为微克每升（μg/L）；

a ——校准曲线的斜率；

b ——校准曲线的纵坐标截距。

按式(2)计算试样溶液中每种CP的浓度 C_{ss} ：

$$C_{ss} = \frac{C_{is}}{a} \times \left[\left(\frac{A_s}{A_{is}} \right) - b \right] \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_{ss} ——试样溶液中CP的浓度，单位为微克每升（μg/L）；

C_{is} ——试样溶液中内标的浓度，单位为微克每升（μg/L）；

A_s ——试样溶液中CP的峰面积；

A_{is} ——试样溶液中内标的峰面积；

a ——校准曲线的斜率；

b ——校准曲线的纵坐标截距。

8.2 CP含量的测定

根据标准曲线获得CP的浓度 C_{ss} ，按式(3)计算试样中CP的含量，结果精确至0.01 mg/kg：

$$X_i = \frac{V}{m \times 1000} \times C_{ss} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

X_i ——试样中CP的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

V ——试样最终定容体积，单位为毫升（mL），标准条件下为5 mL；

m ——试样质量，单位为克（g）；

C_{ss} ——试样溶液中CP的浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）。

9 定量限和回收率

9.1 定量限

本文件中19种含氯苯酚的定量限为0.05 mg/kg。

9.2 回收率

样品加标回收率为80%~120%。

10 试验报告

试验报告应至少包括以下内容：

- a) 本文件编号；
- b) 试样描述；
- c) 所测材料中每种含氯苯酚的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- d) 与本文件的任何偏离；
- e) 试验日期。

附 录 A
(规范性)
含氯苯酚的具体信息

含氯苯酚的具体信息见表A.1。

表A.1 含氯苯酚的 CAS 号

序号	含氯苯酚名称	CAS号
1	2-氯苯酚	95-87-8
2	3-氯苯酚	108-43-0
3	4-氯苯酚	106-48-9
4	2, 6-二氯苯酚	87-65-0
5	2, 4-二氯苯酚	120-83-2
6	2, 5-二氯苯酚	583-78-8
7	3, 5-二氯苯酚	591-35-5
8	2, 3-二氯苯酚	576-24-9
9	3, 4-二氯苯酚	95-77-2
10	2, 4, 6-三氯苯酚	88-06-2
11	2, 3, 6-三氯苯酚	933-75-5
12	2, 3, 5-三氯苯酚	933-78-8
13	2, 4, 5-三氯苯酚	95-95-4
14	2, 3, 4-三氯苯酚	15950-66-0
15	3, 4, 5-三氯苯酚	609-19-8
16	2, 3, 5, 6-四氯苯酚	935-95-5
17	2, 3, 4, 6-四氯苯酚	58-90-2
18	2, 3, 4, 5-四氯苯酚	4901-51-3
19	五氯苯酚	87-86-5

附录 B

(资料性)

气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)分析

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出GC-MS/MS分析的通用参数，附录B给出的示例已证明是可行的。

气相色谱条件：

- a) 色谱柱：5%苯基甲基硅氧烷柱，30 m×0.250 mm×0.25 μm，或相当者；
- b) 色谱柱升温程序：初始温度 60 °C，以 20 °C/min 升至 150 °C，再以 5 °C/min 的速度升至 175 °C，再以 40 °C/min 的速度升至 250 °C，保持 1 min；
- c) 进样口温度：250 °C；
- d) 进样方式：不分流进样；
- e) 进样量：1.0 μL；
- f) 载气：氦气，流速 1.0 mL/min。

质谱条件：

- a) 电离方式：EI 电离；
- b) 电离能量：70 eV；
- c) 离子源温度：230 °C；
- d) 四级杆温度：150 °C；
- e) 传输线温度：250 °C；
- f) 氦气流量：2.25 mL/min；
- g) 氮气流量：1.5 mL/min；
- h) 溶剂延迟：4.5 min；
- i) 监测模式：多反应监测 (MRM)，MRM 条件见表 B.1。

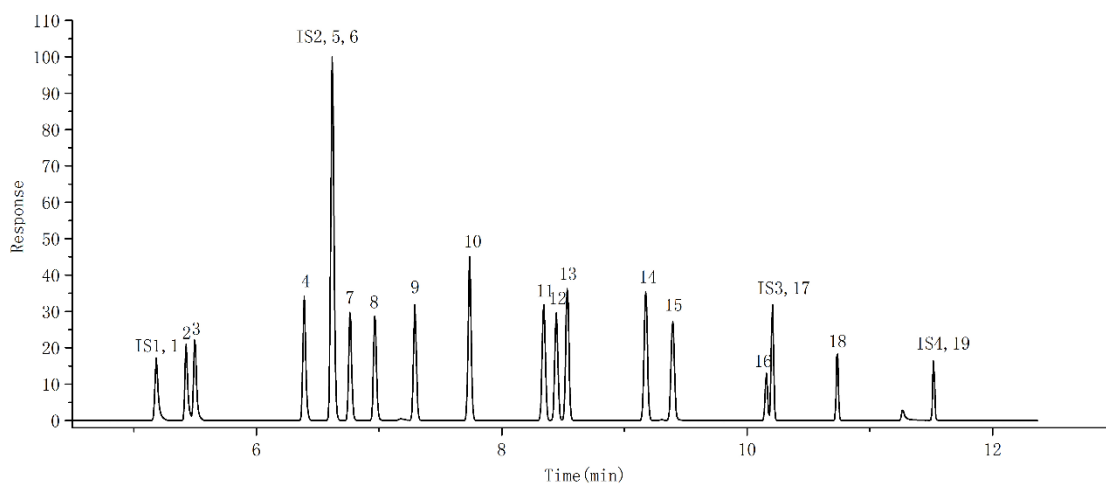
表B.1 MRM 条件

序号	含氯苯酚名称	监测离子对/ (m/z)，碰撞能量/eV
内标物1	2-氯苯酚-d ₄	132-66 (40)
		132-96 (15)
1	2-氯苯酚	128-64 (20)
		128-100 (10)
2	3-氯苯酚	128-65 (25)
		128-100 (10)
3	4-氯苯酚	128-65 (25)
		128-100 (10)
内标物2	2,4-二氯苯酚-d ₃	165-66 (40)
		165-101 (20)
4	2,6-二氯苯酚	162-98 (20)
		162-63 (40)
5	2,4-二氯苯酚	162-98 (20)
		162-63 (40)

表B.1 MRM条件 (续)

序号	含氯苯酚名称	监测离子对/ (m/z), 碰撞能量/eV
6	2, 5-二氯苯酚	162-98 (20) 162-63 (40)
7	3, 5-二氯苯酚	162-99 (20) 162-63 (40)
8	2, 3-二氯苯酚	162-98 (20) 162-63 (40)
9	3, 4-二氯苯酚	162-99 (20) 162-63 (40)
10	2, 4, 6-三氯苯酚	196-132 (20) 196-97 (40)
11	2, 3, 6-三氯苯酚	196-132 (20) 196-97 (40)
12	2, 3, 5-三氯苯酚	196-160 (20) 196-97 (40)
13	2, 4, 5-三氯苯酚	196-132 (20) 196-97 (40)
14	2, 3, 4-三氯苯酚	196-160 (20) 196-97 (40)
15	3, 4, 5-三氯苯酚	196-133 (25) 196-97 (40)
内标物3	2, 3, 4, 6-四氯苯酚- ¹³ C ₆	238-138 (40) 238-173 (20)
16	2, 3, 5, 6-四氯苯酚	232-168 (20) 232-133 (40)
17	2, 3, 4, 6-四氯苯酚	232-168 (20) 232-133 (40)
18	2, 3, 4, 5-四氯苯酚	232-196 (20) 232-133 (40)
内标物4	五氯苯酚- ¹³ C ₆	272-172 (35) 272-207 (20)
19	五氯苯酚	266-202 (20) 266-167 (35)

色谱图示例见图B.1。



标引序号说明：

1—2-氯苯酚；

2—3-氯苯酚；

3—4-氯苯酚；

4—2,6-二氯苯酚；

5—2,4-二氯苯酚；

6—2,5-二氯苯酚；

7—3,5-二氯苯酚；

8—2,3-二氯苯酚；

9—3,4-二氯苯酚；

10—2,4,6-三氯苯酚；

IS2—2,4-二氯苯酚-d₂；

IS4—五氯苯酚-¹³C₆。

11—2,3,6-三氯苯酚；

12—2,3,5-三氯苯酚；

13—2,4,5-三氯苯酚；

14—2,3,4-三氯苯酚；

15—3,4,5-三氯苯酚；

16—2,3,5,6-四氯苯酚；

17—2,3,4,6-四氯苯酚；

18—2,3,4,5-四氯苯酚；

19—五氯苯酚；

IS1—2-氯苯酚-d₄；

IS3—2,3,4,6-四氯苯酚-¹³C₆；

图B.1 19种含氯酚色谱图