

《鞋类 化学试验方法 含氯苯酚的测定 气相色谱-串联质谱法》国家标准编制说明（征求意见稿）

一、工作简况

1. 任务来源

根据国标委发[2023]10号《国家标准化管理委员会下达2023年第一批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》的要求，由温州市质量技术监督科学研究院/国家鞋类质量监督检验中心（温州）、中国皮革制鞋研究院有限公司、中轻检验认证有限公司等负责制定《鞋类 化学试验方法 含氯苯酚的测定 气相色谱-串联质谱法》标准，项目编号为20230308-T-607。

2. 制定背景

含氯苯酚是皮革及纺织制品常用的杀菌剂、防腐剂和防霉剂，常见的有19种，根据取代情况分为一氯苯酚、二氯苯酚、三氯苯酚、四氯苯酚和五氯苯酚。含氯苯酚化学性质稳定、残留期长，长期接触会在人体内蓄积，引发皮肤过敏反应，严重时会对肝脏和肾脏造成损伤，具有致畸、致癌、致突变等毒副作用。此外，它也可以流通到生活环境中，造成生态环境的污染和破坏。近年来，国内外法律法规对纺织品和皮革中含氯苯酚的限制也更为严格，其中GB/T 18885-2020《生态纺织品技术要求》、Standard 100 by Oeko-Tex、Leather standard by Oeko-Tex等已经对19种含氯苯酚进行了限量要求。皮革、纺织品、人造革和合成革材料是鞋类最重要的材质，目前国内现行的鞋类标准仅GB 25036-2010《布面童胶鞋》、GB 25038-2010《胶鞋健康安全技术规范》对五氯苯酚和2,3,5,6-四氯苯酚作出了限量要求。另外，根据《童鞋安全技术规范》、《鞋类通用安全要求》的最新修订情况，五氯苯酚和2,3,5,6-四氯苯酚也将作为必检项目，而出口的鞋类产品，几乎都要受国外法规限制进行19种含氯苯酚的检测。

目前国内现行有效的标准关于鞋类的主要材料，包括皮革、纺织品、人造革合成革的含氯苯酚检测方法标准主要有GB/T 18414.1-2006《纺织品含氯苯酚的测定第1部分气相色谱-质谱法》、GB/T 18414.2-2006《纺织品含氯苯酚的测定第2部分：气相色谱法》、GB/T 22808-2021《皮革和毛皮 化学试验 含氯苯酚的测定》。涉及的产品种类较单一，且没有完全覆盖19种含氯苯酚。因此，有必要建立鞋类中19种含氯苯酚同时检测的方法，为今后鞋类安全技术要求的进一步质量把关提供方法依据。

3. 起草过程

标准制定工作组从 2023 年 4 月开始认真收集和分析国内外有关含氯苯酚测定方法的技术资料，并结合已有研究基础进行方法开发及前处理的条件优化，2023 年 5 月完成《鞋类 化学试验方法 含氯苯酚的测定 气相色谱-串联质谱法》标准的工作组讨论稿。2024 年 6 月完成《鞋类 化学试验方法 含氯苯酚的测定 气相色谱-串联质谱法》标准的征求意见稿。

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据

1. 标准编制原则

- (1) 适应我国制鞋业科学技术水平和行业市场需求的发展。
- (2) 方法适用有效、可操作性强。

2. 主要内容

目前本标准共分 10 部分，第 1~3 部分为标准范围、规范性引用文件、术语和定义，第 4 部分为原理，第 5-6 部分为试剂材料和仪器设备，第 7 部分为试验分析步骤和空白试验，第 8 部分为结果表达，第 9 部分定量限和回收率，第 10 部分试验报告要求。附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

3. 确定依据

3.1 方法原理

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。

3.2 实验条件的选择和优化

(1) 提取方法和溶剂的选择

本试验采用超声波萃取法作为前处理的提取方法。含氯苯酚均呈弱酸性，如果以适量的碱作为萃取溶剂，可使其以离子状态存在，增加其在萃取剂中的溶解度，从而提高萃取效率。本试验选取 1 mol/L 氢氧化钾水溶液和 2 mol/L 氢氧化钾水溶液+甲醇（1:1）对鞋类组成部分的纺织品、人造革和皮革材质进行测定值考察：取代表性阳性样品，并制成直径（边长）约 4 mm 或更小的试样。准确称取相同质量的阳性样品置于反应瓶中，70 °C 超声 2 h，其结果如图 1、图 2、图 3 所示。于图可知，皮革阳性样品在氢氧化钾水溶液和氢氧化钾/甲醇溶液的中提取效果差别不大，纺织品和人造革阳性样品在氢氧化钾/甲醇溶液的中提取效果要明显优于在氢氧化钾水溶液。特别是纺织品和人造革中的 2,3,5-三氯苯酚、2,3,5,6-四氯苯酚、五氯苯酚，当采用氢氧化钾和甲醇混合液作为萃取溶液时，大

大提高了萃取效率。因此，本试验选用 2 mol/L 氢氧化钾水溶液+甲醇（1:1）作为鞋类含氯苯酚的提取溶剂。

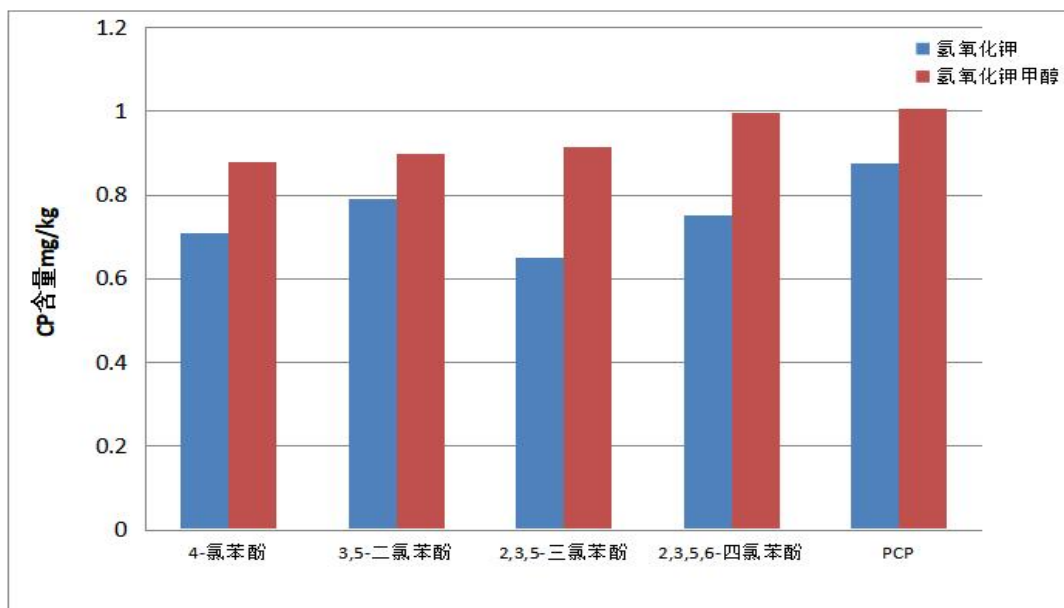


图 1 阳性样品（纺织品）在氢氧化钾水溶液和氢氧化钾/甲醇溶液中的提取效果比较

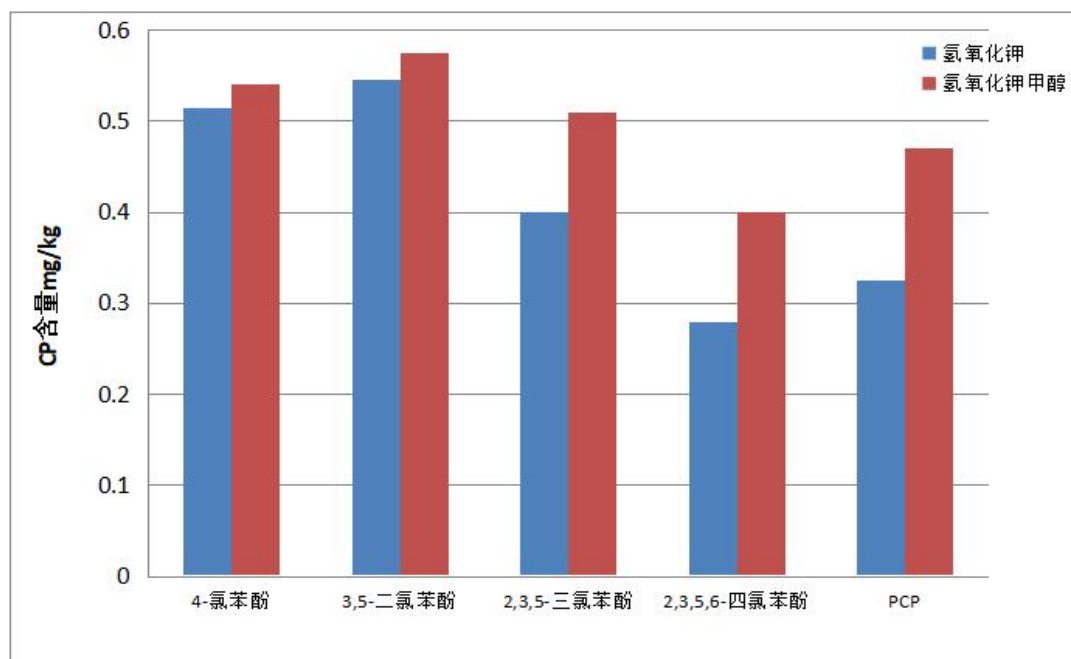


图 2 阳性样品（人造革）在在氢氧化钾水溶液和氢氧化钾/甲醇溶液中的提取效果比较

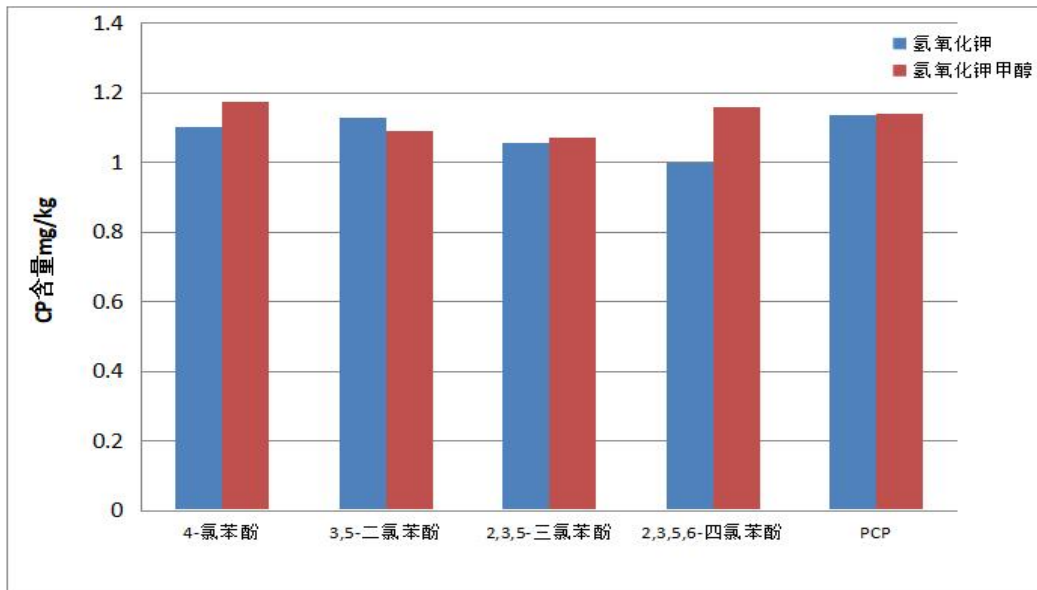


图 3 阳性样品（皮革）在氢氧化钾水溶液和氢氧化钾/甲醇溶液中的提取效果比较

(2) 提取温度的选择

提取温度对目标待测物的提取效果同样具有一定的影响,为更准确的测定样品中待测物的含量,考察了不同提取温度对提取效果的影响,以确定最佳提取温度。

提取温度选择,考虑到超声水浴温度会随着时间的延长逐渐升高,且温度太高,水温难以控制,将温度范围限定在 50℃~70℃以确定最佳萃取温度。以纺织品和皮革阳性样品为对象,提取温度选择 50℃, 60℃, 70℃, 在不同温度下超声 2 h 进行试验,在不同温度下鞋类阳性样品中含氯苯酚的检出浓度随萃取温度的变化如图 4、图 5、图 6 所示。由图可知,纺织品和人造革样品中的含氯苯酚的检测浓度随着提取温度的升高逐渐增加,当提取温度为 70℃时,提取量较高。皮革样品的检测浓度随着提取温度的升高略有增加,但是变化不大。综合考虑鞋材的批量检测以及试验的检测效率,本试验选择 70℃作为鞋类含氯苯酚的提取温度。

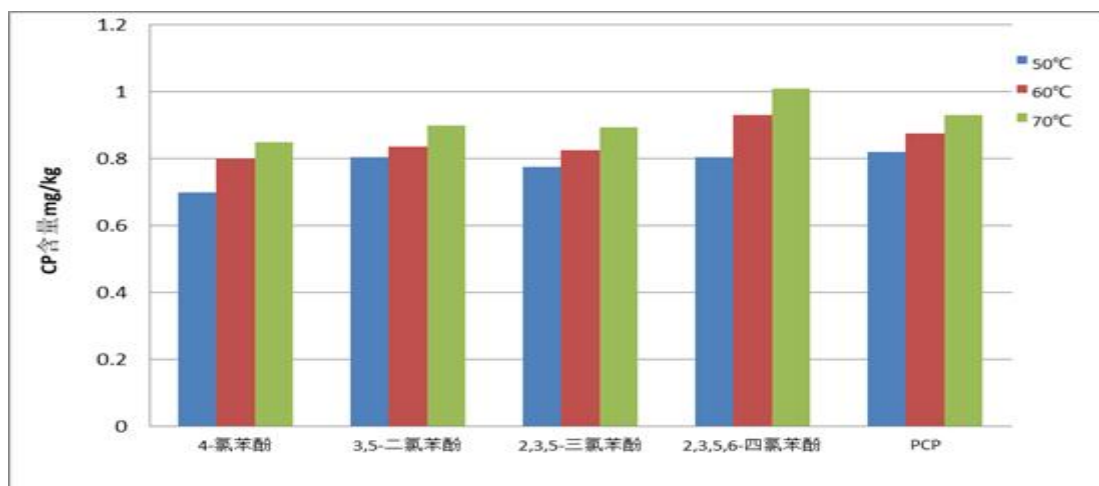


图 4 阳性样品（纺织品）在不同温度下的提取效果比较

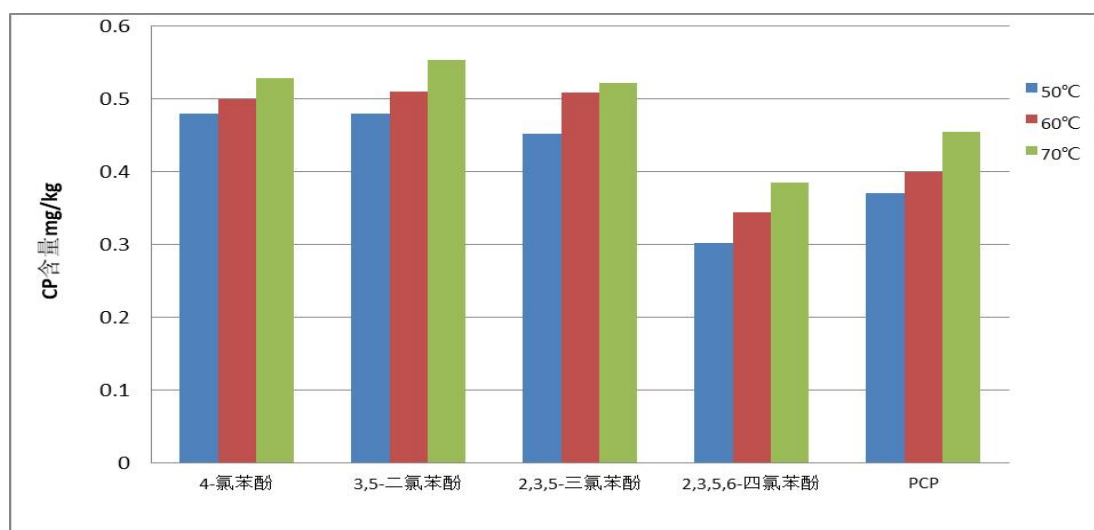


图 5 阳性样品（人造革）在不同温度下的提取效果比较

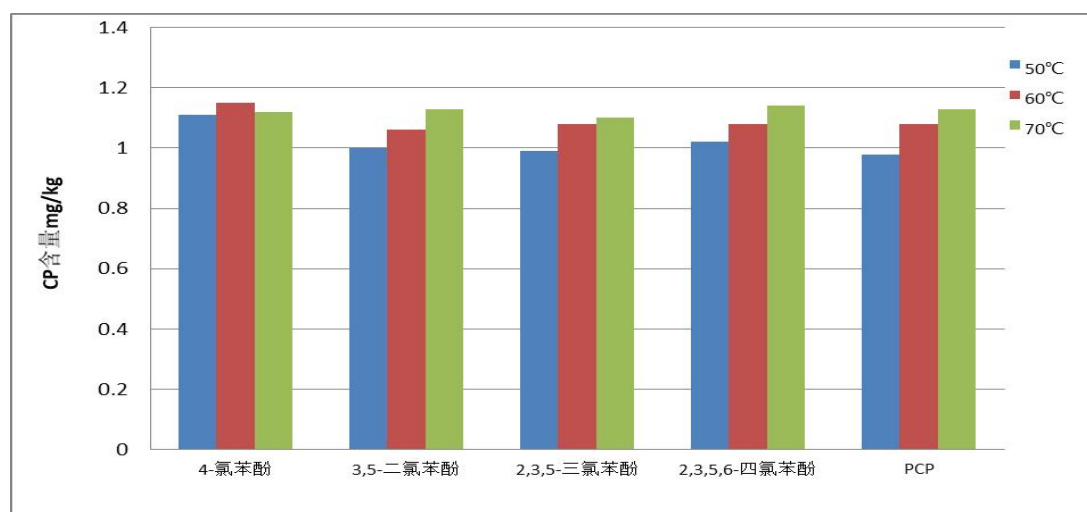


图 6 阳性样品（皮革）在不同温度下的提取效果比较

(3) 提取时间的选择

提取时间对目标待测物的提取效果同样具有较大影响,为最大程度得到样品中待测物的含量,有必要考察不同提取时间对提取效果的影响。提取时间选择 30 min、60 min、120 min、150 min 进行试验,以纺织品和皮革阳性样品为对象,考察了以 2 mol/L 氢氧化钾水溶液+甲醇(1:1)作为提取溶剂,水浴超声温度 70℃,在不同时间下鞋类阳性样品中含氯苯酚的检出浓度随萃取温度的变化,如图 7、图 8、图 9 所示。由图可知,纺织品样品、人造革样品和皮革样品在 30 min~120 min 范围内,随着提取温度的升高,检出浓度逐渐增加。当超声提取时间为 120min 时,样品的重复性较好。150 min 和 120 min 相比较,没有明显变化。综合考虑,本试验选择 2 h 作为鞋类含氯苯酚的提取时间。

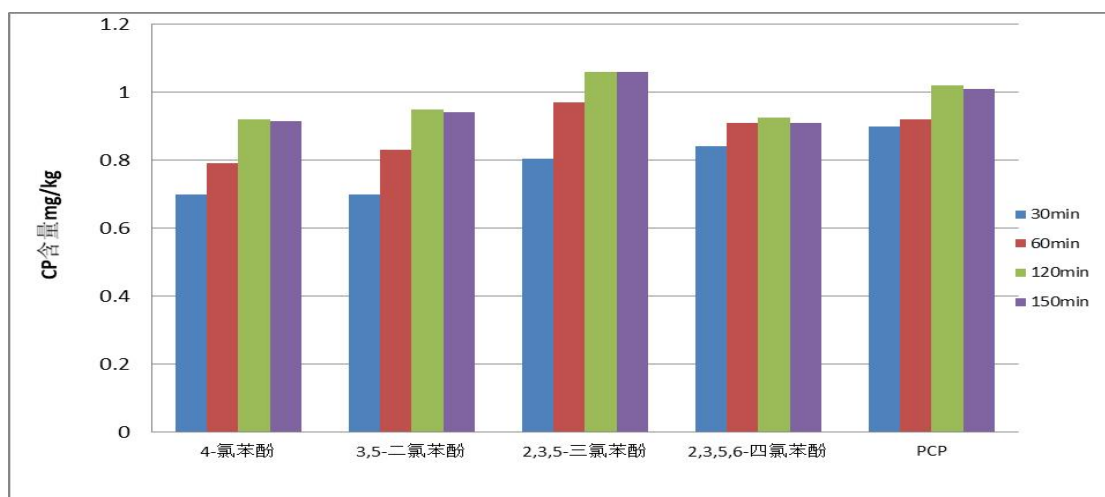


图 7 阳性样品(纺织品)在不同时间下的提取效果比较

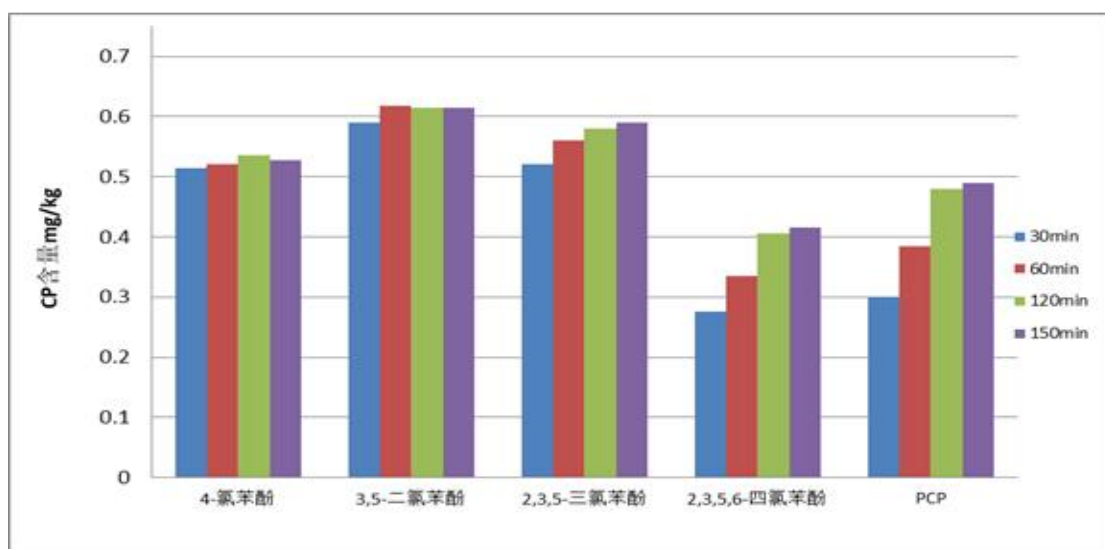


图 8 阳性样品(人造革)在不同时间下的提取效果比较

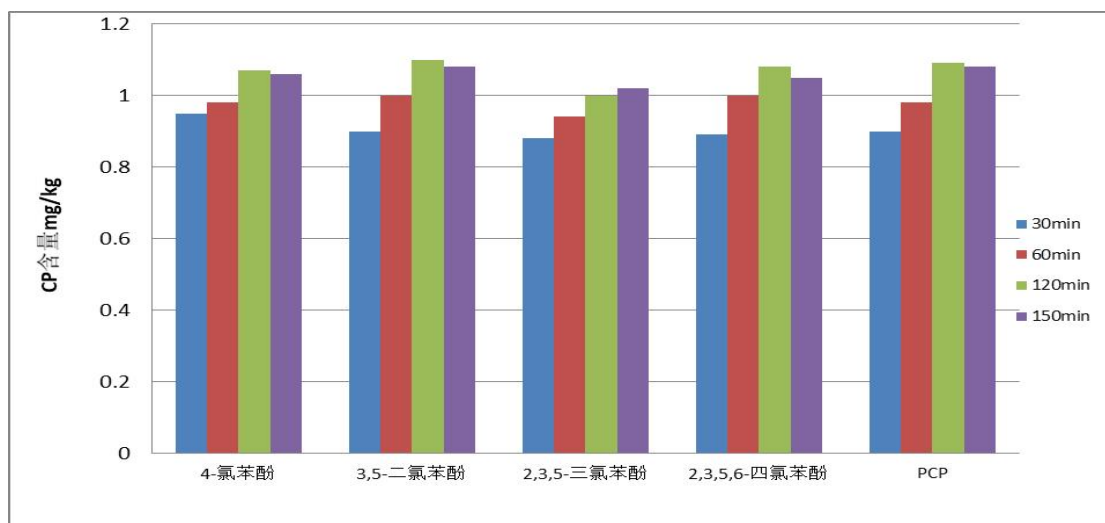


图9 阳性样品（皮革）在不同时间下的提取效果比较

(4) 乙酸酐体积的选择

在已加入 10 mL 氢氧化钾（2 mol/L）和 10 mL 甲醇的溶液中加入 50 μ L 的 CP 混合工作溶液（10 mg/L）、25 μ L 的内标混合工作溶液（20 mg/L）25 μ L 进行衍生化试验，考察了乙酸酐的体积由 0.5 mL 增加到 4 mL 对试验的影响，19 种含氯苯酚以及内标的峰面积结果见表 1。将纺织品、人造革和皮革的阳性样品中加入不同体积的乙酸酐（2.5 mL、3.0 mL、3.5 mL、4.0 mL）进行乙酰化反应，阳性样品中含氯苯酚的测定结果见表 2。

由表 1 可知，当乙酸酐的用量在 0.5 mL~2.5 mL 之间时，含氯苯酚及内标峰面积有明显增加，乙酸酐的用量在 2.5 mL 后，峰面积变化不明显或趋于平缓，由表 2 可知，乙酸酐的体积从 2.5 mL~4.0 mL，纺织品、人造革和皮革的阳性样品含氯苯酚的检出结果并无明显变化。综合考虑，本试验最终选择衍生化试剂乙酸酐的用量为 2.5 mL。

表 1 不同体积的乙酸酐对含氯苯酚及内标的衍生化情况

化合物/峰面积	乙酸酐体积 (mL)							
	0.5	1	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
2-氯苯酚	400	8694	73639	898797	913292	897419	857742	825445
3-氯苯酚	190	77648	56025	1250675	1246902	1236987	1199544	1151498
4-氯苯酚	354	77648	65011	1405521	1433630	1421610	1366619	1316495
2,6-二氯苯酚	76	1771	107238	629920	627275	624526	611756	580872
2,4/2,5-二氯苯酚	324	232	79194	1631938	1639875	1649118	1597115	1533679

3,5-二氯苯酚	354	54446	62064	1457453	1484569	1491077	1478834	1423326
2,3-二氯苯酚	184	10326	31235	628289	632642	624820	611432	577651
3,4-二氯苯酚	588	54446	962929	1774022	1789920	1802294	1755724	1673003
2,4,6-三氯苯酚	99	981	52933	747826	787193	784186	785041	758844
2,3,6-三氯苯酚	103	891	33452	530444	583530	586727	580321	560628
2,3,5-三氯苯酚	96	431	12904	587290	590248	584992	583241	562093
2,4,5-三氯苯酚	177	891	12158	434937	438932	427595	428106	411931
2,3,4-三氯苯酚	201	131	22394	675539	663996	661966	644869	616747
3,4,5-三氯苯酚	860	949	53509	1164338	1144605	1124611	1113006	1075925
2,3,5,6-四氯苯酚	101	399	12668	171794	274927	310497	332054	328579
2,3,4,6-四氯苯酚	120	399	12668	416636	524941	549603	548749	542876
2,3,4,5-四氯苯酚	175	190	4311	271986	275140	277160	277226	273705
五氯苯酚	273	249	1292	78718	153569	189224	212140	228299
2-氯苯酚-d ₄	2660	5975	30485	943458	1002149	975738	942273	898571
2,4-二氯苯酚-d ₃	100	102	53104	2585857	2731356	2694981	2663368	2498381
2,3,4,6-四氯苯酚- ¹³ C ₆	190	212	8382	574432	752965	762167	790940	743059
五氯苯酚- ¹³ C ₆	289	292	1878	229904	463844	542455	603623	637668

表 2 阳性样品在不同体积的乙酸酐中的衍生化情况

化合物 (mg/kg)		乙酸酐体积 (ml)			
		2.5	3.0	3.5	4.0
纺织品 测定值	4-氯苯酚	0.83	0.84	0.83	0.81
	3,5-二氯苯酚	0.86	0.88	0.89	0.88
	2,3,5-三氯苯酚	0.93	0.96	0.93	0.93
	2,3,5,6-四氯苯酚	0.92	0.97	1.00	1.00
	五氯苯酚	0.95	0.95	0.97	0.94
人造革 测定值	4-氯苯酚	0.51	0.51	0.51	0.51
	3,5-二氯苯酚	0.53	0.52	0.54	0.53
	2,3,5-三氯苯酚	0.51	0.51	0.52	0.53
	2,3,5,6-四氯苯酚	0.39	0.39	0.40	0.40

	五氯苯酚	0.49	0.48	0.48	0.47
皮革测定值	4-氯苯酚	1.09	1.09	1.06	1.09
	3,5-二氯苯酚	1.07	1.06	1.10	1.09
	2,3,5-三氯苯酚	1.06	1.06	1.09	1.10
	2,3,5,6-四氯苯酚	1.08	1.06	1.07	1.07
	五氯苯酚	1.10	1.11	1.10	1.09

(5) GC-MS/MS 测定条件

由于鞋类样品基质的复杂性,本试验采用灵敏度较高的气相色谱三重四级杆质谱联用仪,以多反应监测扫描(MRM)模式建立测定鞋类中 19 种含氯苯酚的气相色谱串联质谱法,以期更准确地进行定性定量分析。

色谱柱: 5%苯基甲基硅氧烷柱, 30 m×0.250 mm×0.25 μm; 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; 进样口温度: 250°C; 进样方式: 不分流进样; 进样量: 1 μL; 载气: 氦气, 流速 1.0 mL/min。

质谱条件: 电离方式: EI 电离; 离子源温度: 230 °C; 四级杆温度: 150°C; 传输线温度: 250 °C; 氦气流量: 2.25 mL/min; 氮气流量: 1.5 mL/min; 溶剂延迟: 4.5 min; 监测模式采用多反应监测 (MRM)。将 19 种含氯苯酚和 4 种内标按试验方法进行衍生后进样, 对定性定量离子以及碰撞能量进行优化, 获得最佳的 MRM 参数。

优化后的定量与定性离子以及碰撞能量见表 3。含氯苯酚的色谱图见图 10。

表 3 优化后的 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)

序号	含氯苯酚名称	监测离子对/ (m/z), 碰撞能量/eV
		162-63 (40)
5	2,4-二氯苯酚	162-98 (20) 162-63 (40)
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)

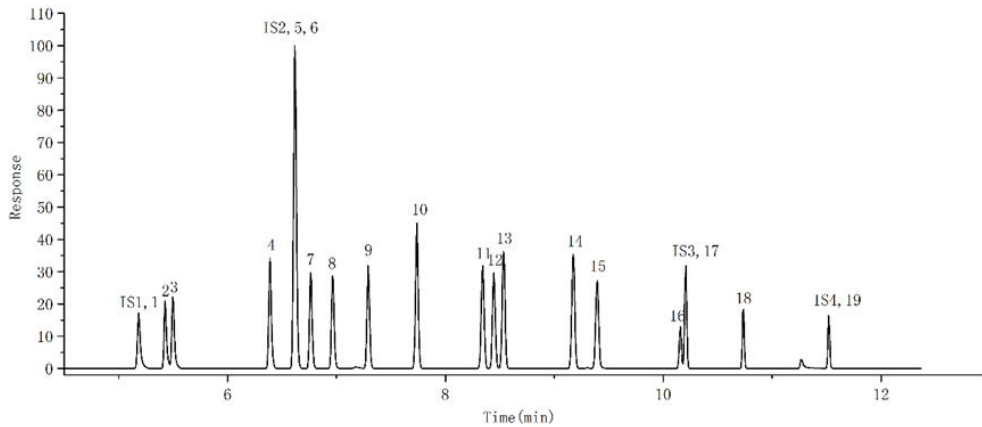


图 10 含氯苯酚的色谱图

(5) 色谱柱的选择

不同色谱柱对 19 种含氯苯酚的分离效果相差很大，为更准确的测定样品中待测物的含量，考察了不同色谱柱对分离效果的影响，以确定最佳色谱柱。本标准采用 5% 苯基甲基硅氧烷柱， $30\text{ m}\times 0.250\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 。

3.3 方法验证

(1) 校正曲线

用与处理试样相同的方法处理 19 种含氯苯酚和内标的混合标准工作溶液，得到 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $40\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $200\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $400\text{ }\mu\text{g/L}$ 含内标 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ 的 CP 标准工作溶液，将 19 种含氯苯酚的标准工作溶液分别进行气相色谱-三重四极杆质谱仪 (GC-MS/MS) 测定，以目标化合物的峰面积与对应内标物的峰面积之比为纵坐标，以目标化合物的浓度与对应内标物的浓度之比为横坐标制作标准工作曲线，得到 19 种含氯苯酚的校正曲线。19 种含氯苯酚的校正曲线方程及线性相关系数 R^2 见表 4。19 种含氯苯酚的线性相关系数 R^2 均大于 0.995，表明 19 种含氯苯酚在 $10\text{ }\mu\text{g/L}\sim 400\text{ }\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好。

表 4 19 种含氯苯酚的校正曲线方程及线性相关系数 R^2

序号	含氯苯酚名称	校正曲线方程	线性相关系数 R^2
1	2-氯苯酚	$y=0.834758x-0.013005$	0.9997
2	3-氯苯酚	$y=1.148684-0.023974$	0.9996
3	4-氯苯酚	$y=1.344103x-0.039364$	0.9996

序号	含氯苯酚名称	校正曲线方程	线性相关系数 R ²
4	2,6-二氯苯酚	$y=0.205540x-6.573986E-004$	0.9998
5	2,4-二氯苯酚/ 2,5-二氯苯酚	$y=0.537642x+0.017072$	0.9992
6	3,5-二氯苯酚	$y=0.494927x-0.002572$	0.9998
7	2,3-二氯苯酚	$y=0.210055x-0.001848$	0.9998
8	3,4-二氯苯酚	$y=0.590392x-0.002340$	0.9998
9	2,4,6-三氯苯酚	$y=0.228753x-0.003107$	0.9997
10	2,3,6-三氯苯酚	$y=0.170406x-0.003476$	0.9996
11	2,3,5-三氯苯酚	$y=0.169882x-0.004433$	0.9995
12	2,4,5-三氯苯酚	$y=0.125890x-0.002963$	0.9996
13	2,3,4-三氯苯酚	$y=0.191200x-0.003234$	0.9997
14	3,4,5-三氯苯酚	$y=0.351117x-0.007887$	0.9995
15	2,3,5,6-四氯苯酚	$y=0.316318x-0.007445$	0.9998
16	2,3,4,6-四氯苯酚	$y=0.594028x-0.008876$	0.9998
17	2,3,4,5-四氯苯酚	$y=0.305536x-0.008205$	0.9998
18	五氯苯酚	$y=0.298199x-0.003062$	0.9997

(2) 方法定量限

在鞋类空白样品中添加 19 种 0.05 mg/kg 含氯苯酚标准物质,按试验方法进行操作,得到的信噪比大于 10,考虑到不同实验室仪器,不同仪器条件的差异以及结合 GB/T 18885-2020、Standard 100 by Oeko-Tex、Leather standard by Oeko-Tex 等标准法规关于含氯苯酚的限量要求,本标准将鞋类样品的定量限设置为 0.05 mg/kg。

(3) 方法的回收率及精密度试验

在鞋类空白样品(纺织品、人造革、皮革)中添加不同浓度水平的 19 种含氯苯酚标准物质,按试验方法进行操作,每个加标浓度做 7 次独立试验,计算回收率和精密度,回收率及精密度见表 5~表 7。结果显示,纺织品、合成革和皮革中的含氯苯酚回收率均在 80 %~120 %范围内,回收率符合要求。

表 5 纺织品空白样品中添加 19 种含氯苯酚的回收率和相对标准偏差数据

化合物名称	添加水平					
	0.1mg/kg		0.5mg/kg		1.0mg/kg	
	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
2-氯苯酚	101.0	2.85	96.5	6.77	106.2	2.84
3-氯苯酚	96.0	3.45	94.4	6.48	97.2	2.23
4-氯苯酚	108.8	3.89	92.8	6.63	92.4	4.23
2,6-二氯苯酚	100.2	9.02	101.7	7.04	103.1	2.38
2,4-二氯苯酚/ 2,5-二氯苯酚	98.5	6.11	98.2	5.07	99.6	3.76
3,5-二氯苯酚	112.6	4.52	95.2	3.30	102.6	2.53
2,3-二氯苯酚	96.0	4.52	96.8	5.96	100.4	4.37
3,4-二氯苯酚	90.4	5.41	94.4	6.63	89.4	2.38
2,4,6-三氯苯酚	94.9	4.47	98.7	5.31	101.9	4.94
2,3,6-三氯苯酚	98.0	4.95	97.2	8.45	98.0	3.14
2,3,5-三氯苯酚	85.3	3.20	92.0	9.38	89.6	5.99
2,4,5-三氯苯酚	86.7	3.44	92.2	8.45	90.4	2.61
2,3,4-三氯苯酚	89.6	6.02	91.2	8.26	88.6	2.59
3,4,5-三氯苯酚	90.1	6.76	90.4	8.96	88.3	3.72
2,3,5,6-四氯苯酚	99.9	2.50	97.4	7.56	99.7	2.38
2,3,4,6-四氯苯酚	99.5	2.28	97.3	7.77	98.6	2.91
2,3,4,5-四氯苯酚	92.6	5.66	86.5	8.86	84.8	2.95
五氯苯酚	94.4	2.35	97.0	4.08	100.6	4.80

表6 人造革空白样品中添加19种含氯苯酚的回收率和相对标准偏差数据

化合物名称	添加水平					
	0.1mg/kg		0.5mg/kg		1.0mg/kg	
	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
2-氯苯酚	100.2	4.32	88.4	3.70	93.6	3.25
3-氯苯酚	99.8	5.66	86.8	4.12	93.2	3.68
4-氯苯酚	95.0	5.19	95.6	4.87	101.0	3.60
2,6-二氯苯酚	98.6	5.36	90.3	5.17	98.6	3.73
2,4-二氯苯酚/ 2,5-二氯苯酚	101.5	4.20	96.5	4.84	96.6	3.84
3,5-二氯苯酚	100.5	4.63	87.5	4.83	88.6	3.75
2,3-二氯苯酚	92.5	5.50	87.6	3.43	95.4	4.01
3,4-二氯苯酚	95.4	3.18	89.1	5.88	95.6	4.28
2,4,6-三氯苯酚	94.8	6.90	85.4	4.25	94.4	3.97
2,3,6-三氯苯酚	92.1	5.61	88.2	5.68	94.0	3.12
2,3,5-三氯苯酚	90.8	6.08	85.8	7.61	84.1	5.09
2,4,5-三氯苯酚	95.2	3.41	85.4	6.23	84.5	5.80
2,3,4-三氯苯酚	105.0	5.92	86.4	3.98	87.2	3.63
3,4,5-三氯苯酚	100.6	5.04	89.6	2.90	88.5	4.04
2,3,5,6-四氯苯酚	112.0	4.79	93.2	3.98	90.4	3.66
2,3,4,6-四氯苯酚	99.7	2.91	89.8	5.35	88.2	4.95
2,3,4,5-四氯苯酚	90.2	5.07	85.0	3.63	83.7	5.83
五氯苯酚	106.5	5.45	87.6	4.50	89.8	5.15

表7 皮革空白样品中添加19种含氯苯酚的回收率和相对标准偏差数据

化合物名称	添加水平					
	0.1mg/kg		0.5mg/kg		1.0mg/kg	
	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
2-氯苯酚	96.1	6.41	101.4	5.13	98.6	4.38
3-氯苯酚	89.2	6.04	98.2	9.71	95.2	5.68
4-氯苯酚	102.5	5.88	105.6	9.43	101.0	5.69
2,6-二氯苯酚	103.6	6.00	97.3	5.07	97.6	3.79
2,4-二氯苯酚/ 2,5-二氯苯酚	96.0	4.61	102.0	6.71	98.6	5.97
3,5-二氯苯酚	95.4	5.03	102.6	5.91	95.6	5.13
2,3-二氯苯酚	93.6	7.98	100.4	7.04	96.5	5.89
3,4-二氯苯酚	98.8	4.46	100.1	7.04	95.9	4.38
2,4,6-三氯苯酚	96.04	4.07	94.4	7.88	95.8	5.76
2,3,6-三氯苯酚	96.2	5.47	99.0	5.07	93.6	4.56
2,3,5-三氯苯酚	94.8	5.30	102.4	7.23	93.1	4.74
2,4,5-三氯苯酚	97.2	5.74	102.5	5.70	94.6	5.16
2,3,4-三氯苯酚	95.5	3.06	96.0	7.23	96.3	5.18
3,4,5-三氯苯酚	106.1	3.11	97.2	5.57	90.4	6.35
2,3,5,6-四氯苯酚	98.8	4.68	100.2	7.11	99.7	4.72
2,3,4,6-四氯苯酚	98.0	1.30	101.8	3.10	102.0	3.63
2,3,4,5-四氯苯酚	110.0	5.09	90.0	5.44	90.7	4.38
五氯苯酚	96.4	3.75	98.4	4.19	98.7	2.53

三、试验验证情况的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

1. 试验验证情况的分析、综述报告

验证试验将与征求意见稿意见征集同步开展。

2. 技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

标准完成后，可对鞋类中的不同材质，皮革、纺织品、人造革和合成革等材料同时进行含氯苯酚含量的测定，建立的鞋类产品中含氯苯酚物质测定的GC-MS/MS方法具有灵敏度更高、分离度更好，准确度更高等优点，该标准涉及的鞋类材质更加全面，该方法简便快速，可提高实验室的检测效率。

本标准的制定可以为企业改进制鞋工艺、正确选材用材起到导向作用，可以为鞋类产品出口企业提供一个满足国际市场要求的指导，同时也为今后鞋类安全技术要求的进一步质量把关提供技术支持和数据支撑。本标准的制定和实施可对鞋材生产者减少或避免含氯苯酚类物质的使用起到积极的推动作用，从长远角度来说，也可降低此类物质对人体和环境的危害，从而保护生态、保障人民健康安全权益。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况

目前含氯苯酚检测的方法标准主要有GB/T 18414.1-2006《纺织品 含氯苯酚的测定第1部分：气相色谱-质谱法》、GB/T 18414.2-2006《纺织品 含氯苯酚的测定第2部分：气相色谱法》、ISO 17070-2015《皮革化学实验-四氯苯酚、三氯苯酚、二氯苯酚、一氯苯酚异构体和五氯苯酚含量的测定》、GB/T 22808-2021《皮革和毛皮 化学试验 含氯苯酚的测定》，以上标准主要是针对纺织品和皮革毛皮材质，其中纺织品含氯苯酚检测的物质仅有五氯苯酚和2,3,5,6-四氯苯酚两种，仪器方法为GC法或GC-MS法，尚无19种含氯苯酚同时检测的GC-MS/MS法的标准。本标准拟通过GC-MS/MS法建立鞋类皮革、纺织品、人造革和合成革中19种含氯苯酚同时检测的方法，具有灵敏度更高、分离度更好，准确度更高等优点。可满足鞋类中主要常见材料中含氯苯酚的测定要求。

五、以国际标准为基础的起草情况

本标准没有可采用的国际标准。

六、与有关法律、行政法规及相关标准的协调性

与现行有关法律、行政法规及相关标准无冲突，并与之协调统一。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在制定过程中没有发生重大意见分歧。

八、涉及专利的有关说明。

本标准不涉及专利。

九、实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

本标准为你推荐性国家标准，鼓励制鞋行业采用。在本标准按正常程序批准发布实施后，全国制鞋标准化技术委员会秘书处安排标准的宣贯和组织培训，使各相关方正确使用该标准。

建议本标准发布六个月后实施。

因为该标准与其他标准不冲突，无需废止其他现行标准。

十、其他应予以说明的事项

无。

标准制定工作组

2024-06-11