

# 中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

## 鞋类 化学试验方法 邻苯基苯酚含量的测定 高效液相色谱-串联质谱法

Footwear—Chemical test method—Determination of the content of ortho-phenylphenol—HPLC-MS/MS

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

(本草案完成时间：2023-07-07)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

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 邻苯基苯酚含量的测定 高效液相色谱-串联质谱法

## 1 范围

本文件规定了鞋类和鞋类部件中邻苯基苯酚的高效液相色谱-串联质谱法（HPLC-MS/MS）测定方法。本文件适用于所有鞋类和鞋类部件中邻苯基苯酚含量的测定。GB/T 29292给出了含有邻苯基苯酚的测试材料。

## 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—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 29292 鞋类 鞋类和鞋类部件中存在的限量物质

## 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 原理

剪碎的试样加入适量乙腈充分浸润，超声水浴提取后冷却过滤为待测液，取适量待测液用高效液相色谱-串联质谱仪（HPLC-MS/MS）进行分析，外标法定量。

## 5 试剂

除特殊说明外，实验室用水应符合GB/T 6682—2008规定的一级水或相当纯度的水。

5.1 乙腈，色谱纯。

5.2 邻苯基苯酚（OPP），化学文摘登记号（CAS号）：90-43-7，纯度不低于98.5%。

5.3 标准储备溶液：称取适量的OPP标准物质（5.2），用乙腈（5.1）配制成浓度为1000 mg/L的标准储备溶液，在0℃~4℃冰箱中避光保存。

5.4 标准工作溶液：用乙腈（5.1）对标准储备溶液（5.3）逐级稀释，制备出至少六个相应浓度的标准工作溶液，如：0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L。在0℃~4℃冰箱中避光保存。

## 6 仪器和设备

6.1 分析天平，感量为0.1 mg。

- 6.2 玻璃螺纹瓶，带盖及密封盖垫。
- 6.3 移液器，量程为 100  $\mu\text{L}$ 、1 mL 和 10 mL 等。
- 6.4 超声波发生器，可控温。
- 6.5 有机微孔滤膜，孔径 0.22  $\mu\text{m}$ 。
- 6.6 进样瓶，具聚四氟乙烯（PTFE）塞，2 mL。
- 6.7 高效液相色谱串联四级杆质谱仪，配有电喷雾（ESI）离子源。

## 7 试验步骤

### 7.1 试样准备

试样从鞋的单一材料中制取，如皮革/毛皮、纺织品、合成革/人造革等材料，并剪成任意一边不大于 3 mm 的小片。

### 7.2 萃取

7.2.1 称取 0.5 g（精确至 1 mg）剪好的试样于玻璃螺纹瓶（6.2）中，准确加入 10.0 mL 乙腈（5.1），密封后摇匀使试样完全浸润。

7.2.2 将玻璃瓶置于超声波发生器（6.4）中，根据材质按以下条件进行超声萃取：

- 若试样为纺织品样品，（30 $\pm$ 5） $^{\circ}\text{C}$ 超声萃取 20 min；
- 若试样为皮革/毛皮、合成革/人造革样品，（50 $\pm$ 5） $^{\circ}\text{C}$ 超声萃取 40 min；
- 其他材质样品，如鞋底材料 PU（聚氨酯）、PVC（聚氯乙烯）、EVA（乙烯-醋酸乙烯共聚物）、SBS（苯乙烯系热塑性弹性体）等，（60 $\pm$ 5） $^{\circ}\text{C}$ 超声萃取 60 min。

7.2.3 萃取液温度降至室温，取适量上清液用有机微孔滤膜（6.5）过滤到进样瓶（6.6）作为待测液，加盖密封，供 HPLC-MS/MS 分析。

### 7.3 HPLC-MS/MS 测定

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出液相色谱及质谱分析的通用参数，设定的参数应保证色谱测试时被测组分与其他组分能够得到有效的分离。附录A给出的示例已证明是可行的。

### 7.4 定性分析

取试样溶液与标准工作溶液在相同试验条件下测定，试样溶液中待测组分的保留时间与标准溶液中的对应组分的保留时间一致（偏差在 $\pm 2.5\%$ 之内），且定性离子的相对丰度与质量浓度接近的标准溶液中对对应组分的定性离子的相对丰度进行比较，偏差不超过表1规定的范围，即可判定样品中存在邻苯基苯酚。

表 1 定性确证时相对离子丰度的允许偏差

相对离子丰度a/%	允许的最大偏差/%
$>50$	$\pm 20$
$50 \geq a > 20$	$\pm 25$
$20 \geq a > 10$	$\pm 30$
$a \leq 10$	$\pm 50$

### 7.5 定量分析

取试样溶液与邻苯基苯酚标准工作溶液（5.4）在相同试验条件下测定，以标准溶液浓度为横坐标、定量离子峰面积为纵坐标，绘制标准工作曲线，外标法定量。样品溶液中待测组分的响应值应在标准工作曲线的线性范围内。

若响应值超出标准曲线范围，则用乙腈（5.1）稀释至标准工作曲线范围内再进行测定。

## 8 空白试验

除不加样品外，按上述7.2~7.3分析步骤进行测定。

## 9 结果计算

样品中邻苯基苯酚的含量按式（1）计算：

$$W = \frac{C_s \times V \times K}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$W$ ——试样中邻苯基苯酚的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

$C_s$ ——试样中邻苯基苯酚峰面积对应的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

$V$ ——提取液体积，单位为毫升（mL）；

$K$ ——提取液稀释倍数；

$m$ ——试样质量，单位为克（g）。

取两次平行测定结果的算术平均值，计算结果保留至小数点后两位。

## 10 回收率测定

向空白试样中加入适当已知浓度的标准溶液，然后按上述7.2~7.3进行测定，其回收率应为80%~110%。

## 11 检出限和定量限

本方法检出限为0.05 mg/kg，定量限为0.1 mg/kg。

## 12 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不应超过两次测定结果算术平均值的10 %。

## 13 试验报告

试验报告至少应包含以下内容：

- a) 本文件编号；
- b) 样品描述；
- c) 与本文件的任何偏差；
- d) 测定中观察到的异常现象；
- e) 测试结果；

- f) 试验日期。

**附录 A**  
(资料性)  
**邻苯基苯酚的测定示例**

以下仅以某型号HPLC-MS/MS得到验证的参数为例提供参考，其他型号液相色谱-串联质谱仪的工作条件可以根据各自仪器的具体情况而定。

液相色谱条件：

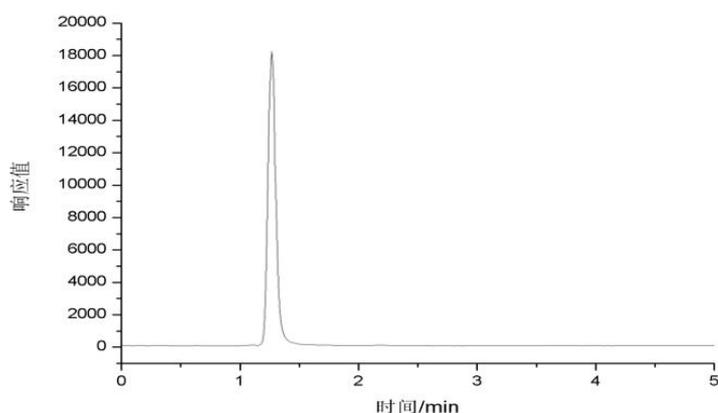
- a) 色谱柱：C18 柱（3.0 mm×50 mm，2.7 μm）或相当者；
- b) 柱温：40 °C；
- c) 流速：0.3 mL/min；
- d) 流动相：乙腈+水（70+30，体积比）；
- e) 进样量：5.0 μL。

质谱条件：

- f) 离子源：电喷雾离子源；
- g) 扫描方式：正离子扫描（ESI+）；
- h) 监测模式：多反应监测（MRM）；
- i) 干燥气温度：200 °C；
- j) 干燥气流速：14 L/min；
- k) 雾化器压力：35 psi；
- l) 毛细管电压：4000 eV；
- m) 邻苯基苯酚参考保留时间、特征离子及锥孔电压、碰撞能量见表 A.1。

**表 A.1 邻苯基苯酚的保留时间、特征离子及锥孔电压、碰撞能量**

化合物名称	保留时间/min	母离子 m/z	子离子 m/z	定量离子 m/z	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
邻苯基苯酚	1.302	169	115	115	380	36
			147			28



**图 A.1 邻苯基苯酚标准溶液的典型色谱图**