

ICS 59.140.30

CCS Y 46



中华人民共和国国家标准

GB/T ×××××—××××

皮革和毛皮 化学试验 挥发性甲基环硅氧 烷残留量的测定

Leather and fur—Chemical tests—Determination of residual
dimethylcyclosiloxane volatiles

(征求意见稿)

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。

××××-××-××发布

××××-××-××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。

本文件由全国皮革工业标准化技术委员会(SAC/TC 252)归口。

本文件起草单位：XXXX。

本文件主要起草人：XXXX。

皮革和毛皮 化学试验 挥发性甲基环硅氧烷残留量的测定

警告：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涉及的安全问题。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。本文件的某些步骤中生成的物质和废料可能对当地的环境有所损害，处理过程应符合相关文件的规定。

1 范围

本文件规定了皮革和毛皮产品中挥发性甲基环硅氧烷残留量的试验方法。

本文件适用于各种类型皮革、毛皮及其制品中八甲基环四硅氧烷（D4）、十甲基环五硅氧烷（D5）和十二甲基环六硅氧烷（D6）残留量的测定。

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 39364 皮革 化学、物理、机械和色牢度试验 取样部位

QB/T 1267 毛皮 化学、物理、机械和色牢度试验 取样部位

QB/T 1272 毛皮 化学试验样品的准备

QB/T 1273 毛皮 化学试验 挥发物的测定

QB/T 2716 皮革 化学试验样品的准备

QB/T 2717 皮革 化学试验 挥发物的测定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

用乙酸乙酯提取皮革和毛皮中的残留挥发性甲基环硅氧烷，提取液经滤膜过滤净化后，用配有质量选择检测器的气相色谱仪（GC/MSD）进行测定，内标法定量。

5 试剂和材料

5.1 一般规定：除非另有说明，所用试剂均为分析纯。

5.2 乙酸乙酯，色谱纯。

5.3 甲基环硅氧烷标准物质，纯度 $\geq 98.0\%$ ，化学信息见表1。

表1 标准物质化学信息

序号	物质名称（简称）	CAS号
1	八甲基环四硅氧烷（D4）	556-67-21
2	十甲基环五硅氧烷（D5）	541-02-6
3	十二甲基环六硅氧烷（D6）	540-97-6

5.4 四（三甲基硅氧基）硅烷（M4Q，内标物），CAS号：3555-47-3，纯度 $\geq 98.0\%$ 。

5.5 标准储备溶液（1 000 mg/L），用乙酸乙酯（5.2）将甲基环硅氧烷标准物质（5.3）溶解并分别配制成浓度为1 000 mg/L的储备溶液。

5.6 内标储备溶液（500 mg/L），用天平（6.1）准确称取内标物（5.4），用乙酸乙酯（5.2）溶解、定容，配制成浓度为 500 mg/L 的内标储备溶液。

注：标准储备溶液和内标储备液在 0℃~4℃ 冰箱中保存，有效期为 6 个月。

5.7 混合标准工作溶液：准确吸取标准储备溶液（5.5）和内标储备溶液（5.6）适量，用乙酸乙酯（5.2）配制成 10.0 mg/L 的混合标准工作溶液，混合标准工作溶液中内标浓度为 5.0 mg/L，此溶液现配现用。根据需要也可配制成其他合适的浓度。

5.8 乙酸乙酯内标溶液：用乙酸乙酯（5.2）和内标储备溶液（5.5）配制浓度为 5.0 mg/L 的乙酸乙酯内标溶液，此溶液现配现用。根据需要也可配制成其他合适的浓度。

6 仪器和设备

6.1 分析天平，分度值为 0.0001g。

6.2 恒温水浴振荡器，能够控温在（45±2）℃，振荡频率约 150 次/分钟。

6.3 气相色谱仪，配有质量选择检测器（MSD）。

6.4 提取瓶，40 mL~60 mL，由硬质玻璃制成，配螺旋口密封盖。

6.5 有机相滤膜，0.45μm。

6.6 色谱柱，5%苯基-95%甲基聚硅氧烷毛细管柱，柱长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm，或其他性能相当的色谱柱。

7 取样及试样的制备

7.1 取样

皮革按 GB/T 39364 的规定进行。

毛皮按 QB/T 1267 的规定进行，取样过程中应避免毛被损失，保持毛被完好。

如果不能从标准部位取样（如直接从鞋、服装上取样），在可利用面积内的任意部位取样，试样应具有代表性，并在试验报告中注明。

7.2 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，试样需要连同毛被一起试验。

注：残留甲基环硅氧烷组分具有渗透性和挥发性，样品避免接触纸板及其他易渗透的物品，混合操作时间不能过长，否则可能会因为部分甲基环硅氧烷组分渗透或挥发而影响测定结果的准确性。

8 试验步骤

8.1 试样分析溶液的制备

精确称取 1.0 g 试样（精确至 0.0001 g），放入提取瓶（6.4）中，加入 20 mL 乙酸乙酯内标溶液（5.8），旋紧密封盖，在（45±2）℃ 下振荡萃取（60±5）min，冷却至室温。用有机相滤膜（6.5）过滤至样品瓶中，供 GC/MSD 分析用。

8.2 测定

8.2.1 GC/MSD 分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出色谱分析的普遍参数。采用下列操作条件已被证明对测试是合适的。

- 色谱柱：5%苯基-95%甲基聚硅氧烷石英毛细管柱，柱长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm ，或其他性能相当色谱柱；
 - 柱温：初始柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 3 min，以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 150 $^{\circ}\text{C}$ ，以 60 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 5 min；
 - 进样量：1 μL ；
 - 进样口隔垫：Merlin 微密封圈隔垫；
 - 进样口温度：200 $^{\circ}\text{C}$ ；
 - 色谱质谱接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；
 - 离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；
 - 载气：氦气，纯度 $\geq 99.999\%$ ，流速为 1.0 mL/min；
 - 进样方式：不分流进样；
 - 电离方式：EI；
 - 电离能量：70 eV；
 - 溶剂延迟：5 min；
 - 质谱扫描方式：定性分析采用全扫描模式（SCAN），扫描质量数（ m/z ）为 50~450；定量分析采用选择监测离子模式（SIM），选择监测离子见表附录 A。
- 采用上述分析条件时，甲基环硅氧烷的GC/MSD总离子流图参见附录B。

8.2.2 定性定量分析

分别移取试液（8.1）和混合标准工作液（5.7）参照8.2.1中仪器分析条件进行测定。如果分析溶液（8.1）和混合标准工作液（5.7）的选择监测离子在相同保留时间处（ $\pm 0.5\%$ ）出现，并且定性离子对的相对离子丰度与标准工作溶液的相对离子丰度允许偏差不超过表2中规定的范围，则定性确认试样中存在相应的目标分析物。

表 2 定性确证时相对离子丰度的允许偏差范围

相对离子丰度 %	>50	>20~50	>10~20	≤ 10
允许偏差范围 %	± 10	± 15	± 20	± 50

确认试样中甲基环硅氧烷阳性后，根据标准工作液和试液中每种甲基环硅氧烷与内标物化合物峰面积值，按照内标法进行定量计算。标准工作液和试液中甲基环硅氧烷和内标的响应值均应在仪器线性响应范围内，当甲基环硅氧烷响应值超过仪器线性响应范围时，用乙酸乙酯内标溶液（5.8）稀释到适当浓度后分析。

8.3 空白试验

除不加试样外，使用的玻璃器皿、仪器等测试条件均与试样保持一致，按照8.1~8.2步骤，随试样同时进行操作。空白分析溶液中每种甲基环硅氧烷含量不应超过0.05 mg/L。

注：试验过程中使用的塑料离心管、手套、硅胶垫片、溶剂、隔垫、O型圈、硅烷化玻璃棉等，可能存在甲基环硅氧烷。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

试样中甲基环硅氧烷的含量按公式（1）进行计算：

$$X = \frac{(A - A_0) \times c \times V \times A_{isc} \times f}{A_{is} \times A_{iss} \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X — 试样中每种甲基环硅氧烷的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- c — 标准工作液中每种甲基环硅氧烷的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
- A — 试液中每种甲基环硅氧烷的峰面积；
- A_0 — 空白试验中每种甲基环硅氧烷的峰面积；
- V — 试样萃取体积，单位为毫升（mL）；
- A_{isc} — 标准工作液中内标的峰面积；
- f — 稀释因子；
- A_{is} — 标准工作液中每种甲基环硅氧烷的峰面积；
- A_{iss} — 试液中内标的峰面积；
- m — 试样质量，单位为克（g）。

必要时，通过公式（2）计算以试样绝干质量计的试样中的甲基环硅氧烷含量：

$$X_{di} = X_i \cdot D \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- X_{di} ——以试样绝干质量计的甲基环硅氧烷的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- X_i ——试样中甲基环硅氧烷的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
- D ——绝干系数，通过公式（3）进行计算。

$$D = 100 / (100 - w_v) \dots\dots\dots (3)$$

w_v ——按QB/T 1273或QB/T 2717测定的试样中挥发物的含量，%。

9.2 结果表示

结果取两份平行试样测定结果的算术平均值，保留至小数点后一位。

10 方法检出限和定量限

本方法的检出限为10.0 mg/kg，定量限为30.0 mg/kg。

11 方法精密度

两次平行试验结果的差值与平均值之比应不大于10%。

12 试验报告

试验报告应包含以下内容：

- a) 本文件编号；
- b) 样品的详细信息，取样与GB/T 39364或QB/T 1267不一致的情况；
- c) 试验结果；
- d) 试验过程中出现的异常情况，以及任何可能影响试验结果的情况；

e) 与本文件规定方法的任何偏离之处。

附录 A

(规范性)

甲基环硅氧烷和内标物选择监测离子

甲基环硅氧烷和内标物的选择监测离子见表A.1。

表A.1 甲基环硅氧烷和内标物的选择监测离子

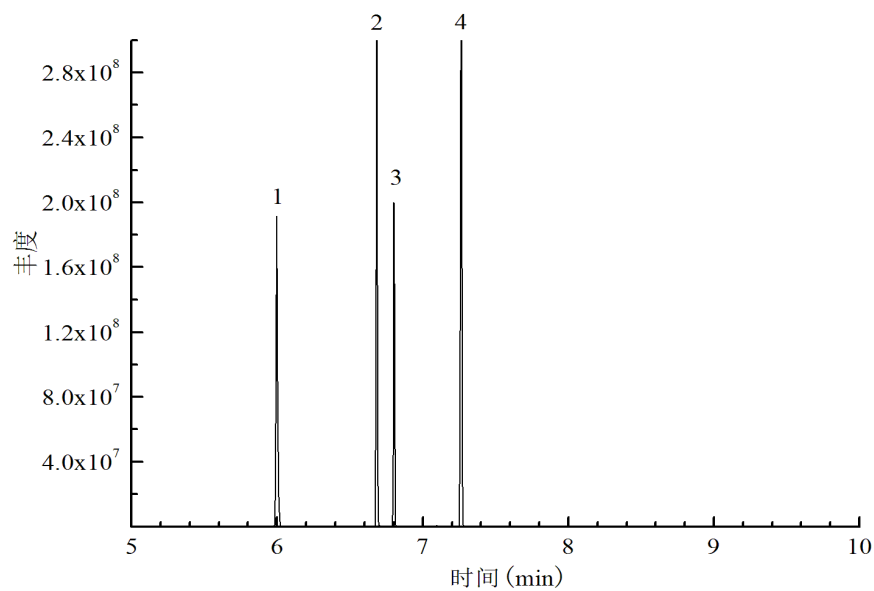
序号	化合物名称	简称	选择监测离子 (m/z)	
			定量离子	定性离子
1	八甲基环四硅氧烷	D4	281	281、265、193、249
2	十甲基环五硅氧烷	D5	355	73、267、355、251
3	十二甲基环六硅氧烷	D6	429	73、341、429、325
4	四(三甲基硅氧基)硅烷	M4Q	369	73、147、281、369

附录 B

(资料性)

混合标准工作溶液的总离子流色谱图

混合标准工作溶液的总离子流色谱图 (TIC) 见图 B.1。



说明:

- 1 —— 八甲基环四硅氧烷;
- 2 —— 十甲基环五硅氧烷;
- 3 —— 四(三甲基硅氧基)硅烷, 内标物;
- 4 —— 十二甲基环六硅氧烷。

图B.1 混合标准工作溶液的总离子流色谱图