



中华人民共和国国家标准

GB/T 39606—2020

纺织品 尼泊金酯类抗菌剂的测定

Textiles—Determination of paraben esters antibacterial agents

2020-12-14 发布

2021-07-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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。

本文件由中国纺织工业联合会提出。

本文件由全国纺织品标准化技术委员会(SAC/TC 209)归口。

本文件起草单位：浙江省检验检疫科学技术研究院、佛山市睿牛制衣有限公司、郑州枫林无纺科技有限公司、杭州市质量技术监督检测院、厦门尹巢科技有限公司、浙江盛发纺织印染有限公司、中纺标(深圳)检测有限公司、厦门市华喜针纺有限公司、晋江中纺标检测有限公司、纺织工业标准化研究所、浙江理工大学、广东新虎威实业投资有限公司、宁波市纤维检验所、中国检验检疫科学研究院、宁波检验检疫科学研究院、浙江优全护理用品科技股份有限公司、南京海关工业产品检测中心。

本文件主要起草人：吴刚、斯颖、金美菊、王燕、何坚刚、田晓辉、王力君、张梦瑶、陈海相、吴国坚、欧阳月华、席广成、傅科杰、丁友超、严颖鹏、印梅芬、张明誉、应苏玲、张瑾晖、鄧卫强、林鹏翔、孙旭东、叶超文、朱建芳。



纺织品 尼泊金酯类抗菌剂的测定

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

本文件规定了纺织品中 7 种尼泊金酯类抗菌剂的高效液相色谱和液相色谱-串联质谱测定方法。本文件适用于各类纺织品。

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

样品经甲醇超声萃取后,用高效液相色谱仪-二极管阵列检测器(HPLC-DAD)或液相色谱-串联质谱仪(LC-MS/MS)进行定性分析,外标法定量。

5 试剂和材料

除非另有规定,所用试剂均为色谱纯,色谱用水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

- 5.1 甲醇。
- 5.2 尼泊金甲酯(MP):CAS 号 99-76-3(纯度 $\geq 80\%$)。
- 5.3 尼泊金乙酯(EP):CAS 号 120-47-8(纯度 $\geq 97.5\%$)。
- 5.4 尼泊金丙酯(PP):CAS 号 94-13-3(纯度 $\geq 99\%$)。
- 5.5 尼泊金异丙酯(IPP):CAS 号 4191-73-5(纯度 $\geq 99\%$)。
- 5.6 尼泊金丁酯(BP):CAS 号 94-26-8(纯度 $\geq 99\%$)。
- 5.7 尼泊金异丁酯(IBP):CAS 号 4247-02-3(纯度 $\geq 99\%$)。
- 5.8 尼泊金庚酯(HP):CAS 号 1085-12-7(纯度 $\geq 99\%$)。
- 5.9 标准贮备溶液:用 5.2 ~ 5.8 中所列的标准物质,分别用甲醇(5.1)配制浓度为 1 000 mg/L 的单组分尼泊金酯类化合物标准储备溶液。
注:标准贮备溶液在 0℃ ~ 4℃ 下避光保存,有效期为 6 个月。
- 5.10 标准工作溶液:将 7 种尼泊金酯类化合物储备溶液各移取适量置于同一容量瓶中,用甲醇配制成

50 mg/L 标准工作溶液,再根据工作需要用甲醇(5.1)配制成适当浓度的标准工作溶液。

注:标准工作溶液在 0℃~4℃下避光保存,有效期为 3 个月。

6 仪器设备

- 6.1 高效液相色谱仪(HPLC):配有二极管阵列检测器(DAD)。
- 6.2 液相色谱-串联质谱仪(LC-MS/MS):配有电喷雾离子源(ESI)。
- 6.3 可控温超声波浴:频率(40±5) kHz。
- 6.4 分析天平:分度值为 0.1 mg 与 0.01 g。
- 6.5 涡旋混匀器。
- 6.6 带聚四氟乙烯螺旋盖提取管:50 mL。
- 6.7 一次性注射器。
- 6.8 有机相针式过滤头:孔径 0.22 μm。

7 试验步骤

7.1 试样制备

选取 5 g~10 g 有代表性的试样,剪碎至 5 mm×5 mm 及以下,混匀。

7.2 萃取

从混合样中称取约 1g 试样(精确至 0.01 g),置于 50 mL 带聚四氟乙烯螺旋盖提取管(6.6)中,准确加入 15 mL 甲醇(5.1),旋紧盖子,置于(70±5)℃的超声波浴中萃取(30±2)min。冷却至室温后,经过孔径为 0.22 μm 有机相针式过滤头(6.8)过滤后,供 HPLC(6.1)或 LC-MS/MS(6.2)进行分析。

7.3 HPLC 分析方法

7.3.1 HPLC 分析条件

由于测试结果与所使用的仪器和条件有关,因此不可能给出仪器分析的普遍参数,采用下列参数已被证明对测试是合适的。高效液相色谱条件:

- a) 色谱柱: C₁₈, 5 μm, 4.6 mm (i.d.) × 25 cm 或相当者;
- b) 流速: 1 mL/min;
- c) 检测器: 二极管阵列检测器(DAD);
- d) 检测波长: 258 nm;
- e) 柱温: 40℃;
- f) 进样体积: 10 μL;
- g) 流动相 A: 水;
流动相 B: 甲醇;
- h) 梯度洗脱程序: 见表 1。



表 1 HPLC 法的梯度洗脱程序表

时间 min	流动相 A %	流动相 B %
0	40	60
6	45	55
8	60	40
10	40	60
12	20	80
18	0	100
19.1	40	60

7.3.2 定性定量分析

试验前对仪器进行校准。在相同试验条件下,分别取试样溶液(7.2)和标准工作溶液(5.10)10 μ L 参插进样(先进样标准工作溶液,再进样试样溶液)测定,按 7.3.1 条件测试分析。通过比较试样溶液与标准工作溶液的保留时间和紫外光谱图(210 nm ~ 400 nm)进行定性分析。以标准物质色谱峰面积为纵坐标,标准工作溶液浓度为横坐标,绘制标准工作曲线,外标法定量分析。

在上述分析条件下,7 种尼泊金酯类抗菌剂的高效液相色谱图和紫外光谱图(210 nm ~ 400 nm)参见附录 A。

7.4 LC-MS/MS 分析方法

7.4.1 液相色谱条件

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

- a) 色谱柱: C_{18} , 1.7 μ m, 2.1 \times 50 mm,或相当者;
- b) 流速: 0.3 mL/min;
- c) 柱温: 40 $^{\circ}$ C;
- d) 进样体积: 5 μ L;
- e) 流动相 A: 甲醇;
流动相 B: 水;
- f) 梯度洗脱程序: 见表 2。

表 2 LC-MS/MS 法的梯度洗脱程序表

时间 min	流动相 A %	流动相 B %
0	40	60
1	60	40
2	40	60
4	80	20

表 2 (续)

时间 min	流动相 A %	流动相 B %
6	90	10
6.1	40	60

7.4.2 质谱条件

由于测试结果与所使用的仪器和条件有关,因此不可能给出仪器分析的普遍参数,采用下列参数已被证明对测试是合适的。质谱条件如下:

- a) 离子源:电喷雾离子源;
- b) 检测方式:负离子多反应监测(MRM)模式;
- c) 毛细管电压:3.0 kV(负离子);
- d) 离子源温度:110 ℃;
- e) 脱溶剂气温度:380 ℃;
- f) 脱溶剂气(N₂ 气)流速:600 L/h;
- g) 锥孔反吹气(N₂ 气)流速:50 L/h;
- h) 碰撞气(Ar 气)流速:0.16 mL/min;
- i) 其他质谱条件:见表 3。



表 3 7 种尼泊金酯类抗菌剂质谱条件表

化合物名称	离子模式	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	驻留时间 s	锥孔电压 V	碰撞能量 eV
尼泊金甲酯	负离子	151.1	91.9 ^a	0.1	30	20
			136.0	0.1	30	15
尼泊金乙酯	负离子	165.1	91.9 ^a	0.1	30	15
			136.0	0.1	30	20
尼泊金异丙酯	负离子	179.2	91.9 ^a	0.1	35	25
			137.0	0.1	35	20
尼泊金丙酯	负离子	179.2	91.9 ^a	0.1	35	20
			137.0	0.1	35	20
尼泊金异丁酯	负离子	193.2	91.9 ^a	0.1	35	20
			136.0	0.1	35	25
尼泊金丁酯	负离子	193.2	91.9 ^a	0.1	35	25
			136.0	0.1	35	20
尼泊金庚酯	负离子	235.3	91.9 ^a	0.1	45	25
			136.0	0.1	45	20
^a 定量离子。						

7.4.3 定性定量分析

试验前对仪器进行校准。在相同试验条件下,样品中待测物与同时检测的标准物质具有相同的保留时间(允许偏差为± 0.25 min 以内),且定性离子的相对丰度与浓度接近的混合标准溶液谱图中对应的定性离子的相对丰度进行比较,若偏差不超过表 4 规定的范围,则可判定为样品中存在对应的待测物。

表 4 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 %	>50	>20~50	>10~20	≤10
最大允许偏差 %	±20	±25	±30	±50

根据试样中被测物含量的情况,选取浓度相近的标准工作溶液进行测定,如果样液的检测响应值超出仪器检测的线性范围,可适当稀释后测定,外标法定量。

在上述色谱条件下,7 种尼泊金酯类抗菌剂标准物质的 LC-MS/MS 总离子流色谱图及多反应监测(MRM)色谱图参见附录 B。



7.5 空白试验

在不加试样的情况下,均按 7.1 ~ 7.4 操作步骤进行平行试验。

8 结果计算和表示

按照公式(1)计算试样中每种尼泊金酯的含量,分别以每种尼泊金酯含量表示检测结果。计算结果保留至小数点后一位。

$$X_i = \frac{A_i \times (c_{is} - c_0) \times V \times f}{A_{is} \times m}$$

.....(1)

- 式中:
- X_i ——试样中尼泊金酯类抗菌剂 i 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 - A_i ——试样萃取液中尼泊金酯类抗菌剂 i 的峰面积;
 - A_{is} ——标准溶液中尼泊金酯类抗菌剂 i 的峰面积;
 - c_{is} ——标准溶液中尼泊金酯类抗菌剂 i 的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 - c_0 ——空白样品中尼泊金酯类抗菌剂 i 的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 - V ——试样萃取液定容体积,单位为毫升(mL);
 - m ——试样质量,单位为克(g);
 - f ——稀释因子。

9 定量和精密度

9.1 定量

HPLC 方法对纺织品中 7 种尼泊金酯类抗菌剂的定量均为 5.0 mg/kg;LC-MS/MS 方法对纺织品中 7 种尼泊金酯的定量均为 0.5 mg/kg。

9.2 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10%,以大于这两个测定值的算术平均值的 10%的情况不超过 5%为前提。

10 试验报告

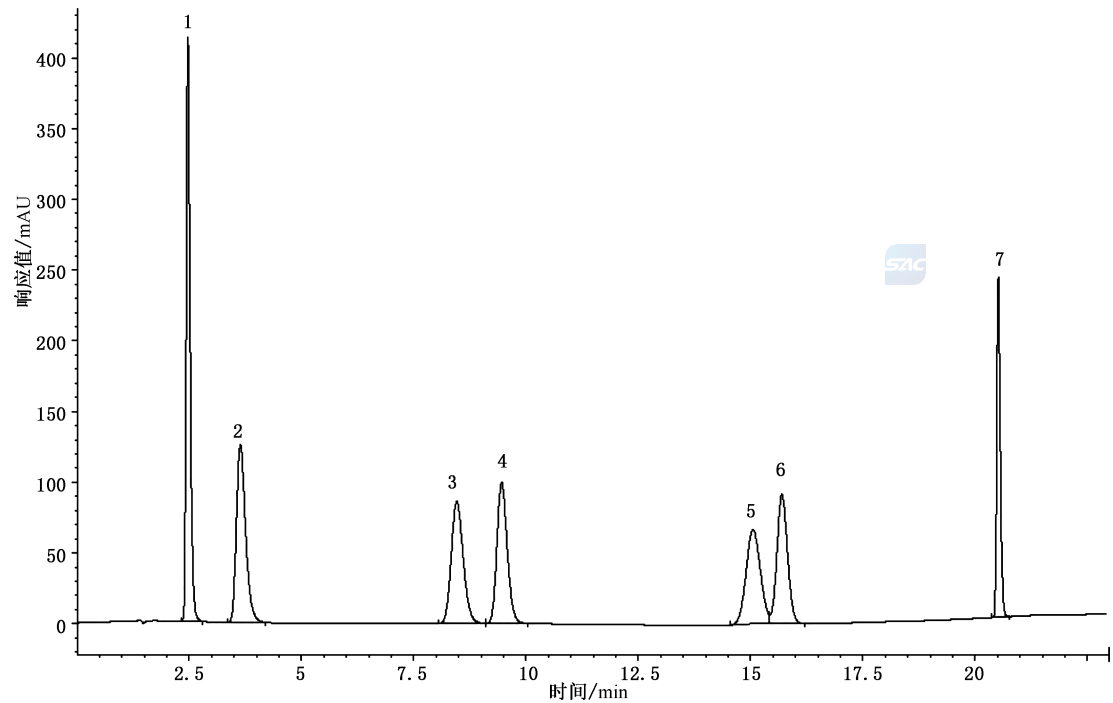
试验报告至少应给出下述内容:

- a) 本文件的编号;
- b) 样品来源及描述;
- c) 采用的仪器和方法;
- d) 试验结果;
- e) 任何偏离本文件的细节。

附 录 A
(资料性)

7 种尼泊金酯类抗菌剂的 HPLC-DAD 色谱图与紫外光谱图

7 种尼泊金酯类抗菌剂的 HPLC-DAD 色谱图与紫外光谱图见图 A.1、图 A.2。



- 说明：
- 1——尼泊金甲酯(MP)；
 - 2——尼泊金乙酯(EP)；
 - 3——尼泊金异丙酯(IPP)；
 - 4——尼泊金丙酯(PP)；
 - 5——尼泊金异丁酯(IBP)；
 - 6——尼泊金丁酯(BP)；
 - 7——尼泊金庚酯(HP)。

图 A.1 7 种尼泊金酯类抗菌剂的 HPLC-DAD 色谱图

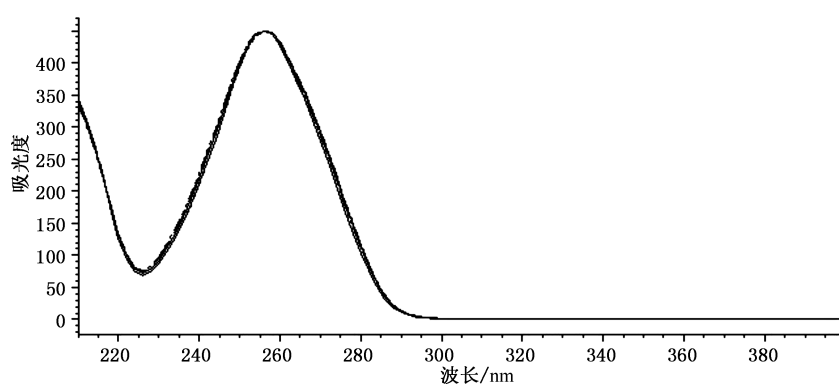


图 A.2 7 种尼泊金酯类抗菌剂的叠加紫外光谱图

附 录 B
(资料性)

7 种尼泊金酯类抗菌剂的 LC-MS/MS 总离子流色谱图及多反应离子监测(MRM)质谱图

7 种尼泊金酯类抗菌剂的 LC-MS/MS 总离子流色谱图及多反应离子监测(MRM)质谱图见图 B.1~图 B.4。

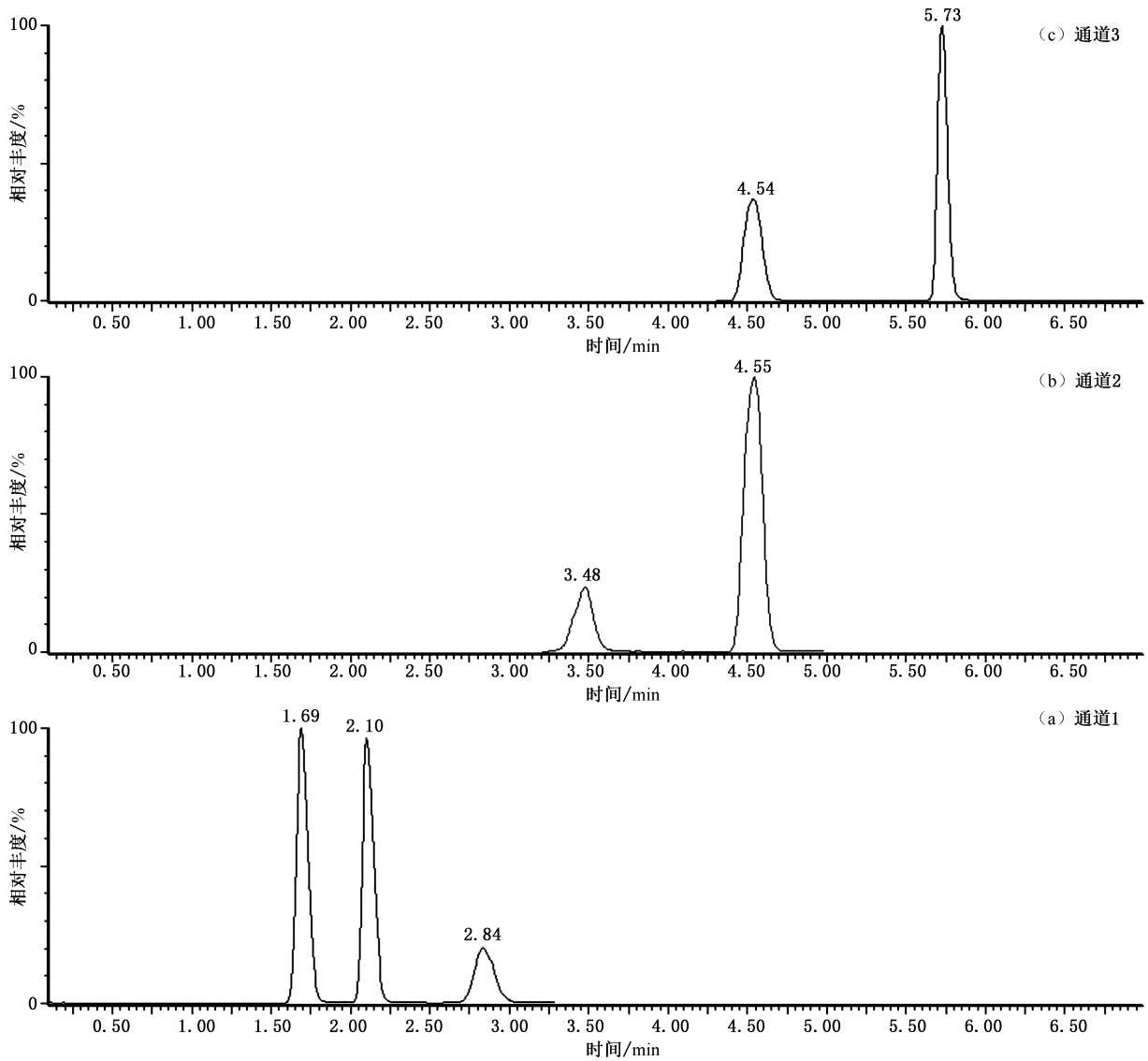


图 B.1 7 种尼泊金酯类抗菌剂标准物质的 LC-MS/MS 总离子流色谱图

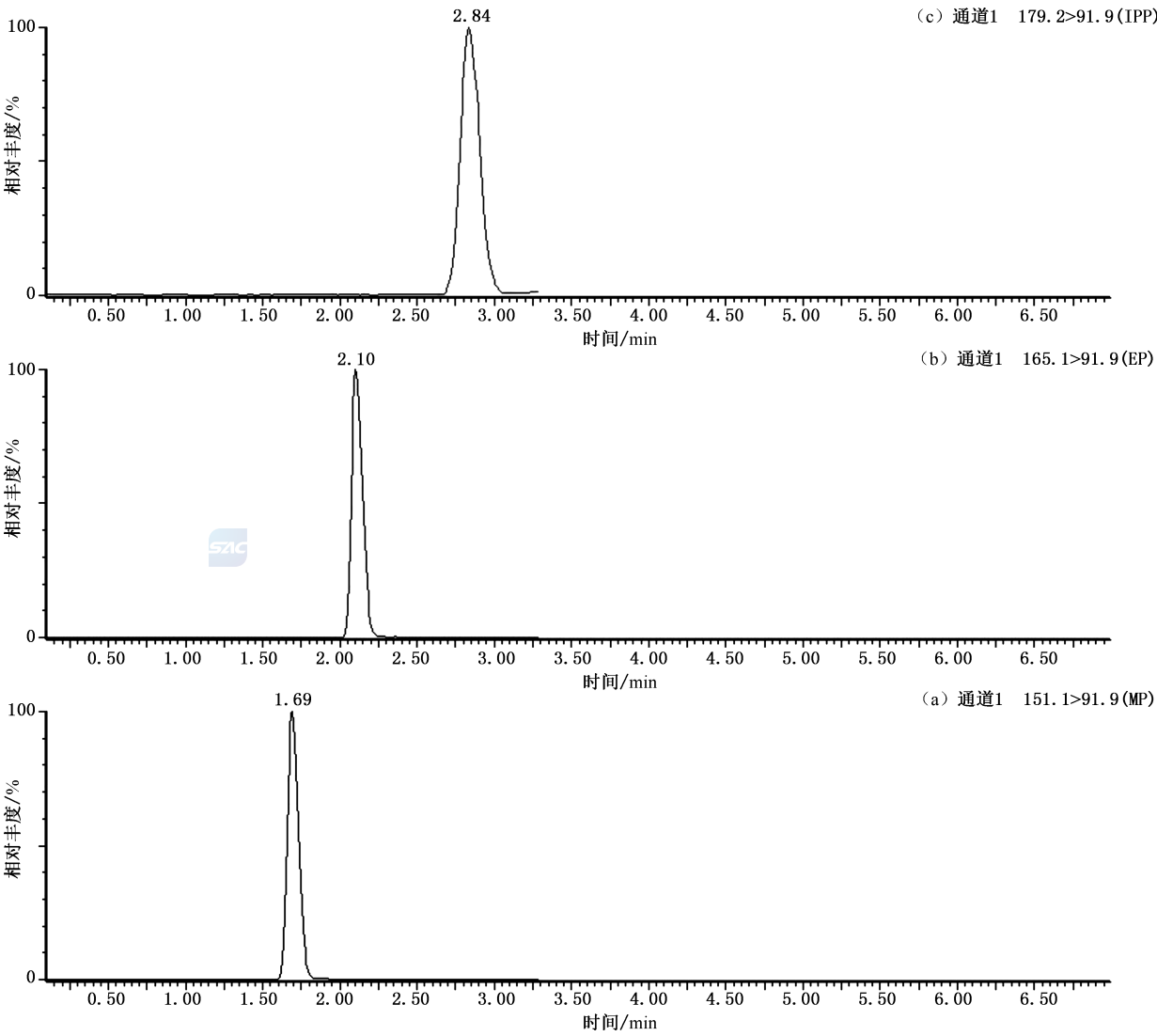


图 B.2 通道 1 的 LC-MS/MS 多反应离子监测质谱图

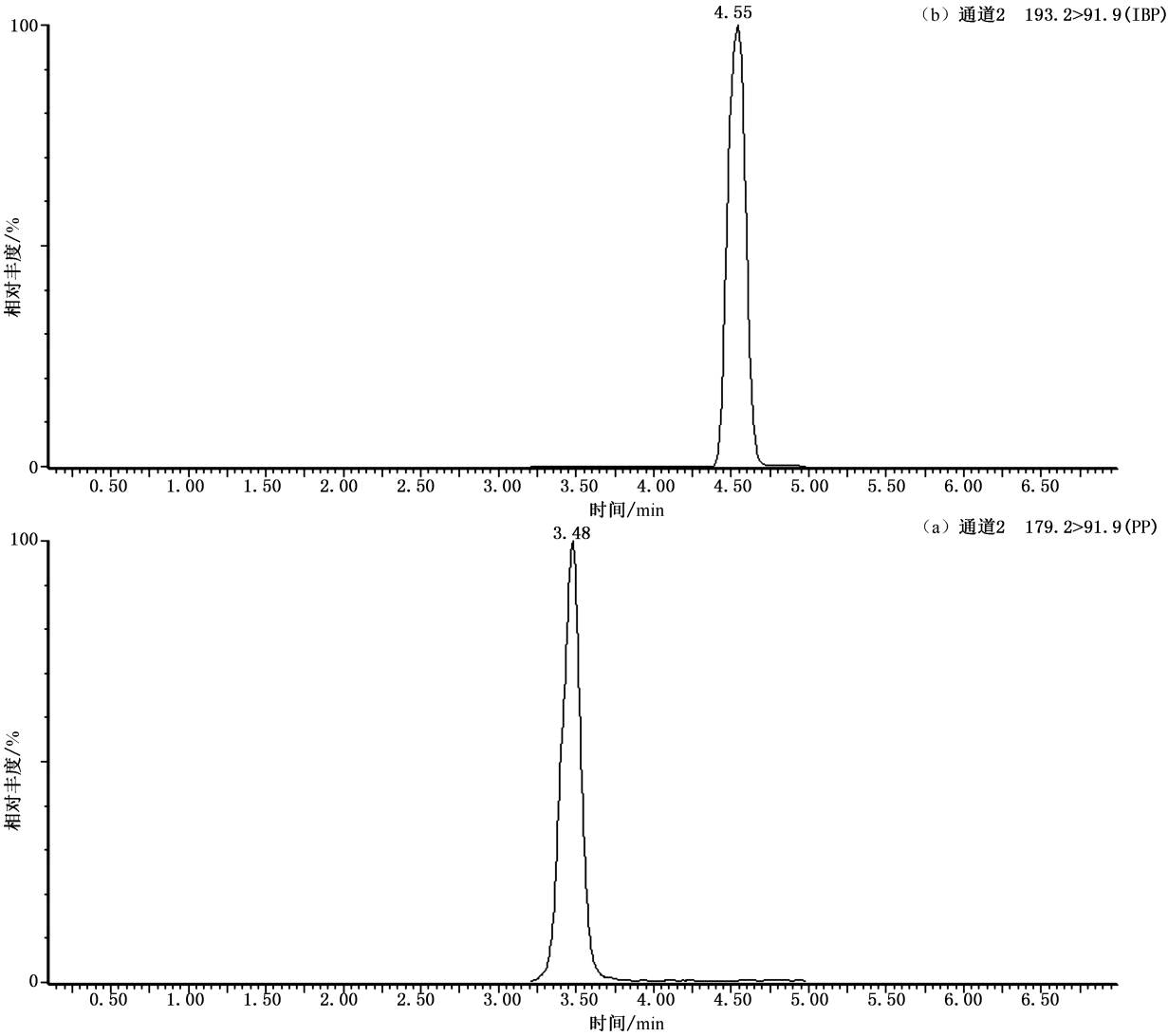


图 B.3 通道 2 的 LC-MS/MS 多反应离子监测质谱图

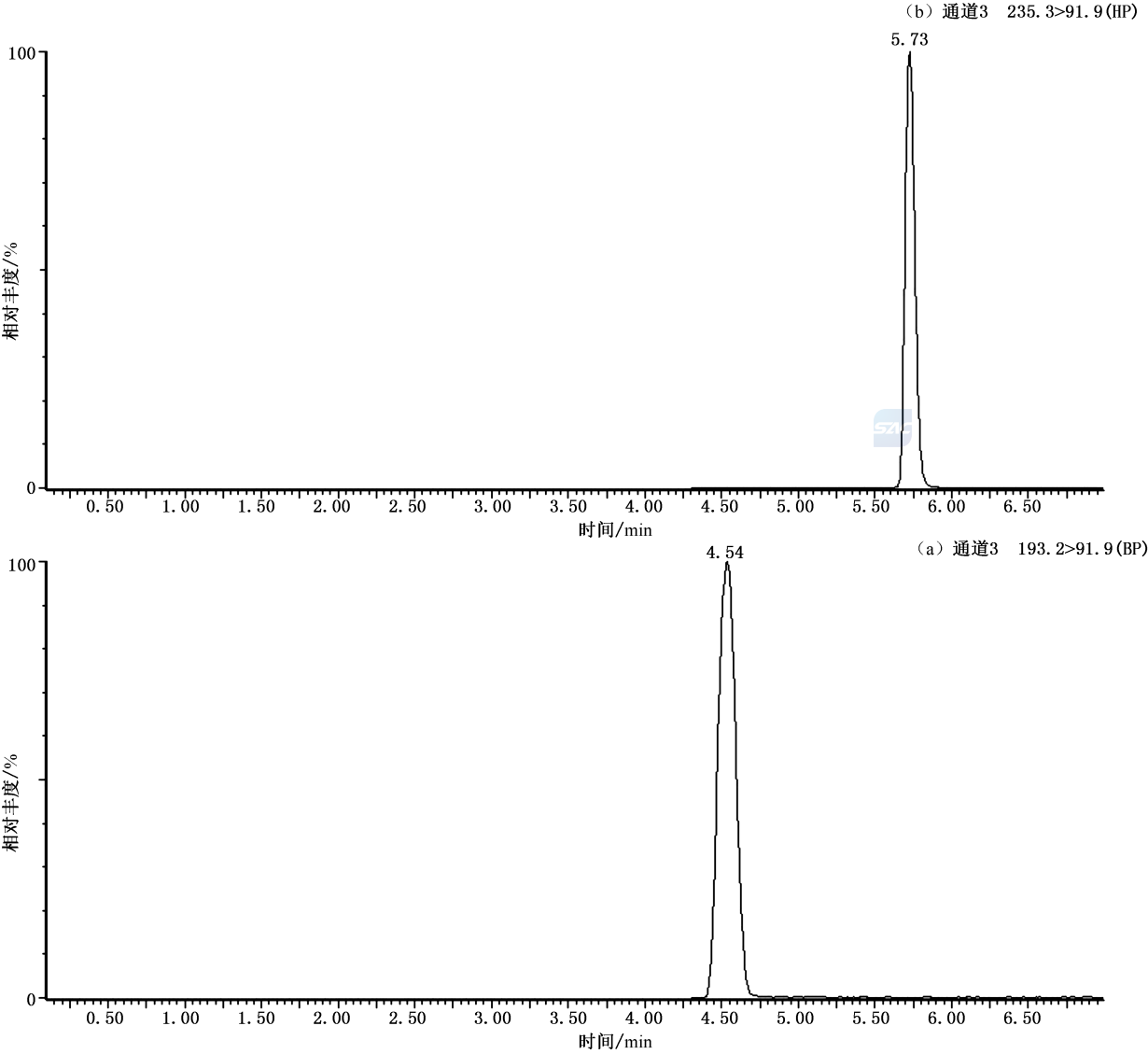


图 B.4 通道 3 的 LC-MS/MS 多反应离子监测质谱图