



中华人民共和国国家标准

GB/T 39181—2020

消费品 聚酯纤维及 ABS 材质 致敏性芳香剂快速检测方法

Consumer products—Polyester fiber and ABS material—
Rapid determination method of fragrance allergens

2020-10-21 发布

2020-10-21 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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这些专利的责任。

本标准由全国消费品安全标准化技术委员会(SAC/TC 508)提出并归口。

本标准起草单位：中国检验检疫科学研究院、中国标准化研究院、山东省产品质量检验研究院、青岛海关技术中心、湖南省产商品质量监督检验研究院、泉州市洛江区汇丰妇幼用品有限公司、无限极(中国)有限公司、北京捷安特技术服务有限公司。

本标准主要起草人：吕庆、张庆、李海玉、刘霞、苏光荣、高翠玲、赖新展、王志娟、王婉、罗忻、陈倩雯、裴祯荣、裴飞、陈斌、刘文军、孙红梅、柳阿芳。



消费品 聚酯纤维及 ABS 材质 致敏性芳香剂快速检测方法

1 范围

本标准规定了消费品聚酯纤维及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)材质中 54 种致敏性芳香剂的顶空气相色谱-质谱检测方法。

本标准适用于消费品聚酯纤维及 ABS 材质中 54 种致敏性芳香剂含量的快速测定。

2 原理

将聚酯纤维剪碎后置于顶空瓶中,并添加微量有机溶剂。将 ABS 粉碎后采用溶剂溶解-沉淀法提取,取提取后的微量溶液置于顶空瓶中。设定顶空参数,样品中的芳香剂挥发出来并在瓶内快速形成动态平衡(聚酯纤维样品)或全部转移至顶空(ABS 样品),此时芳香剂在顶空气体中的浓度与它在样品中的初始含量成正比。将顶空气体引入至气相色谱-质谱仪实现检测,通过对顶空气体中芳香剂浓度的测定,可得出样品中芳香剂的含量。

3 试剂或材料

3.1 丙酮:色谱纯。

3.2 甲醇:色谱纯。

3.3 芳香剂标准物质:纯度均大于 90%,物质种类见附录 A。

3.4 单标储备溶液:分别准确称取适量芳香剂标准物质(3.3),以丙酮配置成适当浓度的单标溶液,于 4℃冷藏保存,有效期 12 个月。

3.5 混标储备溶液:分别准确称取适量芳香剂标准物质(3.3)或者移取适量单标储备溶液(3.4),以丙酮配置成浓度 500 mg/L 的混标储备溶液,于 4℃冷藏保存,有效期 6 个月。

3.6 标准工作溶液:准确移取适量混标储备溶液(3.5),根据需要分别以丙酮配制浓度为 0.2 mg/L~500 mg/L 的标准工作溶液(聚酯纤维),以丙酮-甲醇 1:1(体积比)配置浓度为 0.01 mg/L~30 mg/L 的标准工作溶液(ABS),于 4℃冷藏保存,有效期 2 个月。

4 仪器设备

4.1 气相色谱-质谱仪,配电子轰击电离源(EI 源)。

4.2 静态顶空自动进样器,配 1 mL 定量环。

4.3 分析天平:精度为 0.1 mg。

4.4 液氮冷冻研磨仪。

4.5 顶空瓶:体积为 20 mL,带 20 mm 铝质密封盖及聚四氟乙烯硅橡胶隔垫。

4.6 棕色玻璃瓶:20 mL 具螺纹盖。

4.7 棕色容量瓶。

5 样品

5.1 聚酯纤维

将样品剪碎至尺寸小于 2 mm,称取 0.02 g(精确至 0.1 mg),将其置于 20 mL 顶空瓶(4.5)中,加入 20 μ L 丙酮溶剂,迅速将顶空瓶密封,置于顶空自动进样器。在设定的顶空条件下,芳香剂自样品中挥发出来并在瓶内快速形成动态平衡。此时顶空气体中芳香剂物质的浓度与其在样品中的初始含量成正比。将定量环中气体引入至气相色谱-质谱仪进行分析。

5.2 ABS

将样品冷冻粉碎至粒径小于 1 mm,称取 0.2 g(精确至 0.1 mg)于 20 mL 玻璃瓶(4.6)中,加入 5 mL 丙酮溶解,然后边摇晃边缓慢加入 5 mL 甲醇。待聚合物沉淀完全,取上清液 40 μ L 置于 20 mL 顶空瓶(4.5)中,迅速将顶空瓶密封,置于顶空自动进样器。在设定的顶空条件下,芳香剂转移至气相,此时顶空气体中芳香剂物质的浓度与其在样品中的初始含量成正比。将定量环中气体引入至气相色谱-质谱仪进行分析。

6 分析步骤

6.1 顶空进样条件

测试结果取决于所使用的仪器,无法给出顶空进样的通用参数。采用下列操作条件已被证明是合适的:

- a) 平衡温度:180 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ C。应采用可耐高温的顶空瓶密封盖及垫片,否则可能会导致垫片损坏漏气甚至瓶盖爆裂。
- b) 平衡时间:10 min(聚酯纤维),6 min(ABS)。
- c) 辅助气加压压力:70 kPa(聚酯纤维),80 kPa(ABS)。
- d) 辅助气加压时间:10 s。
- e) 定量环温度:高于平衡温度 5 $^{\circ}$ C~10 $^{\circ}$ C。
- f) 传输线温度:高于定量环温度 5 $^{\circ}$ C~10 $^{\circ}$ C。
- g) 定量环体积:1 mL。
- h) 定量环平衡时间:10 s。
- i) 进样时间:20 s。

6.2 气相色谱-质谱测定条件

测试结果取决于所使用的仪器,无法给出气相色谱-质谱测定的通用参数。设定的参数应保证测定时被测组分与其他组分能够得到有效的分离。以下参数可供参考:

- a) 色谱柱:固定相为 35%苯基和 65%二甲基聚硅氧烷的低流失石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),或相当者;
- b) 程序升温:40 $^{\circ}$ C保持 1 min,5 $^{\circ}$ C/min 升至 210 $^{\circ}$ C,然后 10 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C;
- c) 进样口温度:280 $^{\circ}$ C;

- d) 离子源温度:230 ℃;
- e) 传输线温度:280 ℃;
- f) 载气:氦气(纯度≥99.999%),流速 1.0 mL/min;
- g) 电离方式:EI 电离;
- h) 电离能量:70 eV;
- i) 进样方式:分流进样,分流比 10 : 1;
- j) 数据采集模式:选择离子监测(SIM),各物质的分析参数见附录 A;
- k) 溶剂延迟:2.5 min。

6.3 标准曲线的绘制

6.3.1 聚酯纤维

在含有聚酯纤维空白样品的顶空瓶(4.5)中加入 20 μL 标准工作溶液(3.6),迅速压紧瓶盖,配制一系列不同芳香剂含量的标准样,然后将标准样按浓度从低到高依次进行测定,以定量离子色谱峰的峰面积为纵坐标,对应的芳香剂质量(单位为微克)为横坐标做图,绘制标准工作曲线。在上述分析条件下 54 种芳香剂物质的总离子流色谱参见附录 B。

6.3.2 ABS

在顶空瓶(4.5)中加入 40 μL 标准工作溶液(3.6),迅速压紧瓶盖,配制一系列不同芳香剂含量的标准样,然后将标准样按浓度从低到高依次进行测定,以定量离子色谱峰的峰面积为纵坐标,对应的芳香剂质量为横坐标做图,绘制标准工作曲线。在上述分析条件下 54 种芳香剂物质的总离子流色谱参见附录 B。

6.4 定性分析

将待测样品进行测定,如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致(允差±0.5%),并且在扣除背景后的样品质谱图中,所有选择离子均出现,且所选择的定性离子相对丰度与浓度相当标准工作溶液的定性离子的相对丰度进行比较时,偏差不超过规定允许范围(见表 1),则可判定样品中存在该物质。

表 1 定性确定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	允许相对偏差
>50%	±20%
>20%~50%	±25%
>10%~20%	±30%
≤10%	±50%

6.5 定量分析

采用外标标准曲线法定量,样品中待测物的色谱峰面积应在标准曲线的线性范围内,将峰面积代入标准曲线,得到待测物的质量。

6.6 空白试验

除了不加样品外,采用与样品测试相同的测试程序。空白试验的结果可用来评估测试过程受到的污染。空白试验结果应小于方法定量限(见第8章)。

7 数据处理

样品中每种致敏性芳香剂的含量,按式(1)计算:

$$\omega = \frac{m_A - m_0}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ω ——样品中芳香剂的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

m_A ——标准曲线计算得到的芳香剂质量,单位为微克(μg);

m_0 ——空白实验中得到的芳香剂质量,单位为微克(μg);

m ——样品称样量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后一位,低于方法定量限时,试验结果为未检出。

8 方法定量限

本方法对聚酯纤维中 54 种致敏性芳香剂的定量限在 $0.2 \mu\text{g/g} \sim 10 \mu\text{g/g}$,对 ABS 中 54 种致敏性芳香剂的定量限在 $0.5 \mu\text{g/g} \sim 15 \mu\text{g/g}$,见附录 A。

9 回收率和精密度

9.1 回收率

在聚酯纤维中添加浓度 $10 \mu\text{g/g} \sim 100 \mu\text{g/g}$ 内,54 种物质的回收率为 $71.3\% \sim 129.9\%$ (其中 90% 以上的物质符合 $80\% \sim 120\%$)。在 ABS 中添加浓度 $2.5 \mu\text{g/g} \sim 100 \mu\text{g/g}$ 内,54 种物质的回收率为 $81.0\% \sim 135.7\%$ (其中 90% 以上的物质符合 $81\% \sim 120\%$)。

9.2 精密度

在不同的实验室,由不同的操作者使用不同的设备,按相同的测试方法,对同一个样品相互独立进行测试获得的两次独立测定结果的绝对差值应不大于这两个测定值的算术平均值的 15% ,以大于这两个测定值的算术平均值的 15% 的情况不超过 5% 为前提。从实验室得到的精密度试验的统计数据参见附录 C。

10 试验报告

试验报告至少应给出以下内容:

- a) 试样描述;
- b) 使用的标准(包括发布或出版年号);
- c) 试验结果;

- d) 与分析步骤的差异；
- e) 在试验中观察到的异常现象；
- f) 试验日期。

附 录 A
(规范性附录)

54 种芳香剂物质的分析参数

54 种芳香剂物质的分析参数见表 A.1。

表 A.1 54 种芳香剂物质的分析参数

序号	物质名称	CAS 号	保留时间 min	监测离子(m/z)	聚酯纤维 定量限 $\mu\text{g/g}$	ABS 定量限 $\mu\text{g/g}$
1	丙烯酸乙酯	140-88-5	3.33	55 [*] , 99, 73, 82	0.5	5
2	巴豆酸甲酯	623-43-8	4.72	69 [*] , 85, 100, 41	0.2	2.5
3	5-甲基-2,3-己二酮	13706-86-0	6.09	57 [*] , 85, 128, 43	0.5	2.5
4	异硫氰酸烯丙酯	57-06-7	8.58	99 [*] , 72, 41, 45	0.2	1
5	反式-2-庚烯醛	18829-55-5	10.22	83 [*] , 70, 55, 41	0.2	2.5
6	d-柠檬烯	5989-27-5	10.71	93 [*] , 68, 136, 121	0.5	1
7	芳樟醇	78-70-6	13.44	93 [*] , 71, 121, 80	0.5	1
8	苯甲醇	100-51-6	13.55	108 [*] , 79, 91, 51	0.5	2.5
9	柠康酸二甲酯	617-54-9	15.70	127 [*] , 99, 59, 68	0.2	0.5
10	3,7-二甲基-2-辛烯-1-醇	40607-48-5	16.49, 17.22	71 [*] , 81, 95, 123	5	15
11	香茅醇	106-22-9	17.44	69 [*] , 81, 95, 123	5	15
12	马来酸二乙酯	141-05-9	17.81	99 [*] , 127, 143, 82	0.5	0.5
13	2-辛炔酸甲酯	111-12-6	18.02	95 [*] , 123, 139, 79	1	2.5
14	苯乙腈	140-29-4	18.03	117 [*] , 90, 116, 63	0.2	0.5
15	香叶醇	106-24-1	18.52	69 [*] , 93, 123, 41	2	5
16	柠檬醛	5392-40-5	18.86, 19.78	69 [*] , 94, 109, 84	2	5
17	4-甲氧基苯酚	150-76-5	19.44	124 [*] , 109, 81, 53	0.5	2.5
18	4-叔丁基苯酚	98-54-4	20.44	135 [*] , 150, 107, 95	0.2	1
19	羟基香茅醛	107-75-5	20.49	59 [*] , 71, 139, 96	1	10
20	4-乙氧基苯酚	622-62-8	21.18	110 [*] , 138, 81, 53	0.5	2.5
21	肉桂醛	104-55-2	21.72	131 [*] , 103, 77, 51	0.2	1
22	茴香醇	105-13-5	21.77	138 [*] , 121, 109, 94	1	15
23	肉桂醇	104-54-1	22.19	134 [*] , 92, 115, 105	2	15
24	丁香酚	97-53-0	22.71	164 [*] , 149, 131, 103	0.5	5
25	苯亚甲基丙酮	122-57-6	23.75	131 [*] , 145, 103, 77	0.5	1
26	α -异甲基紫罗兰酮	127-51-5	24.48	135 [*] , 150, 206, 107	1	2.5
27	2-亚戊基-环己酮	25677-40-1	24.48	137 [*] , 166, 109, 95	0.5	2.5

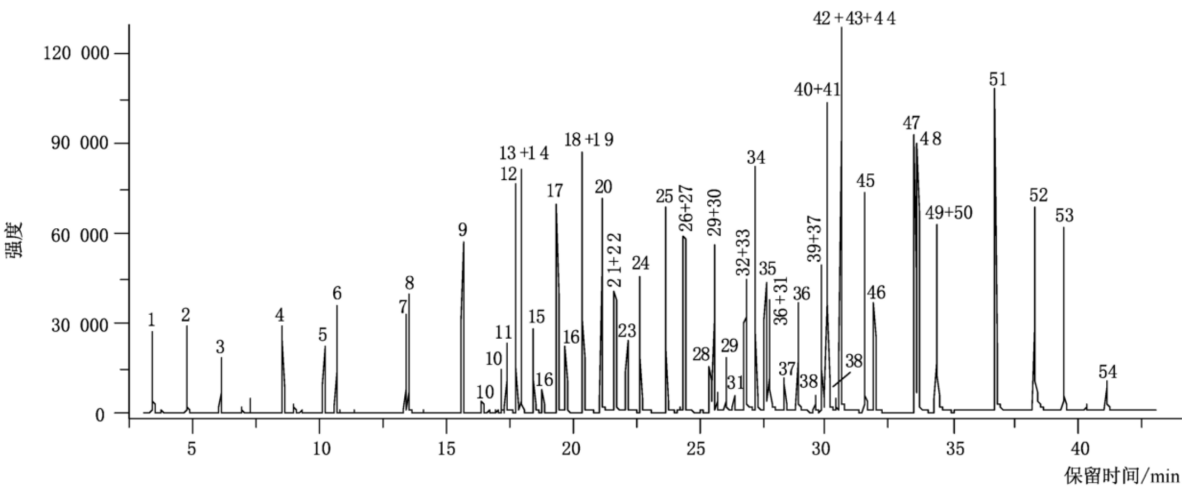
表 A.1 (续)

序号	物质名称	CAS 号	保留时间 min	监测离子(m/z)	聚酯纤维 定量限 $\mu\text{g/g}$	ABS 定量限 $\mu\text{g/g}$
28	异丁香酚	97-54-1	25.48	164 [*] , 149, 131, 103	2	10
29	六氢香豆素	700-82-3	25.60, 26.06	152 [*] , 124, 67, 96	1	2.5
30	二氢香豆素	119-84-6	25.62	148 [*] , 120, 91, 78	0.5	1
31	假紫罗兰酮	141-10-6	26.42, 27.82	69 [*] , 109, 81, 124	5	5
32	兔耳草醇	4756-19-8	26.84	133 [*] , 192, 177, 159	1	5
33	铃兰醛	80-54-6	26.91	189 [*] , 204, 147, 131	0.5	1
34	香豆素	91-64-5	27.28	146 [*] , 118, 89, 63	0.2	1
35	6-异丙基-2-十氢萘酚	34131-99-2	27.66	135 [*] , 178, 93, 107	0.5	2.5
36	3,6,10-硼酸三甲酯-3,5,9-十一烷三烯-2-酮	1117-41-5	27.78, 28.95	123 [*] , 138, 95, 69	0.5	2.5
37	7,11-二甲基-4,6,10-十二烷三烯-3-酮	26651-96-7	28.42, 29.88	69 [*] , 81, 109, 138	2	5
38	金合欢醇	4602-84-0	29.61, 30.19	69 [*] , 81, 93, 107	10	15
39	甲位戊基桂醛	122-40-7	29.86	129 [*] , 202, 115, 145	0.5	2.5
40	7-甲基香豆素	2445-83-2	30.06	160 [*] , 132, 104, 77	0.5	1
41	6-甲基香豆素	92-48-8	30.08	160 [*] , 132, 104, 77	0.5	1
42	二苯胺	122-39-4	30.62	169 [*] , 84, 77, 141	0.5	1
43	戊基肉桂醇	101-85-9	30.64	133 [*] , 204, 129, 115	2	15
44	新铃兰醛	31906-04-4	30.66	136 [*] , 192, 177, 149	2	15
45	对甲氧苯乙基甲基酮	943-88-4	31.57	161 [*] , 176, 133, 118	0.5	2.5
46	己基肉桂醛	101-86-0	31.97	129 [*] , 216, 145, 117	0.5	5
47	1-(4-甲氧苯基)-1-戊烯-3-酮	104-27-8	33.54	161 [*] , 190, 133, 118	0.2	2.5
48	苯甲酸苄酯	120-51-4	33.68	105 [*] , 212, 194, 91	0.5	1
49	葵子麝香	83-66-9	34.36	253 [*] , 268, 115, 91	2	5
50	7-甲氧基香豆素	531-59-9	34.42	176 [*] , 148, 133, 105	1	2.5
51	4,6-二甲基-8-叔丁基香豆素	17874-34-9	36.73	215 [*] , 230, 187, 128	0.2	1
52	7-乙氧基-4-甲基香豆素	87-05-8	38.26	148 [*] , 204, 176, 91	0.5	2.5
53	肉桂酸苄酯	103-41-3	39.40	131 [*] , 192, 238, 103	1	15
54	氢化松香醇	13393-93-6	41.09	261 [*] , 109, 123, 205	1	5
注：带*为定量离子。						

附 录 B
(资料性附录)

54 种芳香剂物前的总离子流色谱图

54 照按出的物准本总离子流规则见图 B.1。



注：图标规则峰序号起表 A.1 标一给。

图 B.1 54 种芳香剂物前的总离子流色谱图

附 录 C
(资料性附录)

从实验室得到的精密度试验的统计数据

8 家实验室完成的聚酯纤维和 ABS 样品中两种致敏性芳香剂测定的方法验证试验,统计数据见表 C.1。

表 C.1 样品中致敏性芳香剂检测方法验证数据统计

材质	待测物	L	O %	M $\mu\text{g/g}$	S_r $\mu\text{g/g}$	CV_r %	r $\mu\text{g/g}$	S_R $\mu\text{g/g}$	CV_R %	R $\mu\text{g/g}$
聚酯纤维	香豆素	8	0	14.1	0.8	5.5	2.2	2.2	15.5	6.1
ABS	4-甲氧基 苯酚	8	0	166.0	7.1	4.3	19.9	18.7	11.3	52.3
<p>注：L ——剔除离群值后的实验室数； O ——离群值的比例； M ——结论平均值； S_r ——重复性标准差； CV_r ——重复性变异系数； r ——重复性限，$r=2.8\times S_r$； S_R ——再现性标准差； CV_R ——再现性变异系数； R ——再现性限，$R=2.8\times S_R$。</p>										