



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXX—XXXX

纺织品 樟脑衍生物类物质的测定

Textiles—Determination of camphor derivate compounds

(征求意见稿)

20××-××-××发布

20××-××-××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：

本文件主要起草人：

纺织品 樟脑衍生物类物质的测定

警示：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

本文件描述了纺织品中 3-亚苄基樟脑和 4-甲基亚苄基樟脑等樟脑衍生物类物质的高效液相色谱-串联质谱仪（HPLC-MS/MS）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

试样经甲醇超声萃取，提取液经滤膜过滤后，用高效液相色谱-串联质谱仪（HPLC-MS/MS）测定，外标法定量。

5 试剂和材料

除非另有说明，所用试剂均为分析纯。

5.1 水：符合GB/T 6682中一级水。

5.2 甲醇：色谱纯。

5.3 甲酸铵： $\geq 99.0\%$ （质量分数）。

5.4 甲酸铵溶液： 0.01 mol/L 。称取 0.64 g 甲酸铵（5.4），用水（5.1）溶解并定容至 1000 mL ，摇匀。

5.5 3-亚苄基樟脑标准物质：CAS号15087-24-8，纯度 $\geq 98.1\%$ 。

5.6 4-甲基亚苄基樟脑标准物质：CAS号36861-47-9，纯度 $\geq 98.1\%$ 。

5.7 标准储备溶液：质量浓度 $\geq 200 \text{ mg/L}$ ，准确称取3-亚苄基樟脑标准物质（5.5）、4-甲基亚苄基樟脑标准物质（5.6），用甲醇（5.2）配制。

注：此溶液在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存，有效期为6个月。

5.8 标准工作溶液：质量浓度为 $0.02 \text{ mg/L}\sim 0.5 \text{ mg/L}$ ，准确移取适量的标准储备溶液（5.7），用甲醇（5.2）稀释配制。

注：此溶液在 0 °C~4 °C 冰箱中避光保存，有效期为 3 个月。

6 仪器设备

- 6.1 高效液相色谱-串联质谱仪（HPLC-MS/MS）。
- 6.2 分析天平：分度值分别为0.01 g和0.1 mg。
- 6.3 提取器：具塞密闭，约50 mL，由硬质玻璃制成。
- 6.4 超声波发生器：工作频率为（40±5）kHz。
- 6.5 容量瓶：50 mL。
- 6.6 有机相针式过滤头：聚四氟乙烯，孔径0.22 μm。

7 分析步骤

7.1 试样制备

选取有代表性的试样，剪成约 5 mm×5 mm 的碎片，混匀。

7.2 提取

从混合样中用分析天平（6.2）称取约 1.0 g 试样（精确至 0.01 g），置于提取器（6.3）中，准确加入 20.0 mL 甲醇（5.2），将提取器密闭，于（50±2）°C 超声波发生器（6.3）中提取（10±1）min，提取液转移至容量瓶（6.5）中。在提取器中再准确加入 20.0 mL 甲醇（5.2），将提取器密闭，于（50±2）°C 超声波发生器（6.3）中提取（10±1）min，提取液转移至容量瓶（6.5）中。最后再准确加入 10.0 mL 甲醇（5.2），将提取器密闭，于（50±2）°C 超声波发生器（6.3）中提取（10±1）min，提取液转移至容量瓶（6.5）中，冷却至室温，用甲醇（5.2）定容。样品溶液经有机相针式过滤头（6.6）过滤，使用 HPLC-MS/MS（6.1）分析。

7.3 HPLC-MS/MS 测定条件

附录 A 给出了 HPLC-MS/MS 分析条件示例。

7.4 定性和定量分析

在相同试验条件下，分别取试样溶液（7.2）和标准工作溶液（5.8）等体积参插进样测定，按7.3条件测试分析。通过比较试样溶液与标准工作溶液中目标物的保留时间和特征离子的相对丰度进行定性分析。样品中目标物的保留时间与标准工作溶液中目标物的保留时间的偏差在±2.0 %范围内。样品中目标物特征离子的相对丰度与标准工作溶液中目标物的相对丰度相一致，相对丰度允许偏差不超过表1规定的范围，则可判断样品中存在相应的被测物。

表 1 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
允许的相对偏差/%	±20	±25	±30	±50

选取至少5个不同质量浓度的标准工作溶液（5.8）进行测定，以目标物峰面积对目标物质量浓度绘

制标准曲线。样品溶液中目标物的响应值应在仪器的线性范围内，如有必要，应进行稀释。

8 结果计算和表示

按照公式(1)计算樟脑衍生物类物质的含量，以毫克每千克(mg/kg)表示，计算结果保留至小数点后一位。

$$X = \frac{c \times V \times f}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X — 试样中樟脑衍生物类物质的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

c — 从标准工作曲线得到的样液中樟脑衍生物类物质的质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V — 样液最终定容体积，单位为毫升(mL)；

m — 试样质量，单位为克(g)；

f — 稀释因子。

9 定量限和精密度

9.1 定量限

本方法的定量限为 1.0 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

试验报告至少应包括以下内容：

- a) 本文件编号；
- b) 样品来源及描述；
- c) 试验结果；
- d) 任何偏离本文件的细节；
- e) 试验日期。

附 录 A

(资料性)

HPLC-MS/MS 分析条件

由于不同的实验室采用的仪器不同,因此不可能给出色谱分析的通用参数。以下参数已经得到验证。在下述测定工作条件下,樟脑衍生物类物质标准物质的 HPLC-MS/MS 色谱图见图 A.1~A.2。

- a) 色谱柱: SB-C18 柱, 3.5 μm , 2.1 mm \times 150 mm;
- b) 流动相 A: 甲醇 (5.2);
- c) 流动相 B: 0.01 mol/L 甲酸铵溶液 (5.4);
- d) 柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$;
- e) 进样量: 10 μL ;
- f) 流速: 0.2 mL/min;
- g) 梯度洗脱程序: 见表 A.1;

表A.1 液相色谱梯度洗脱程序

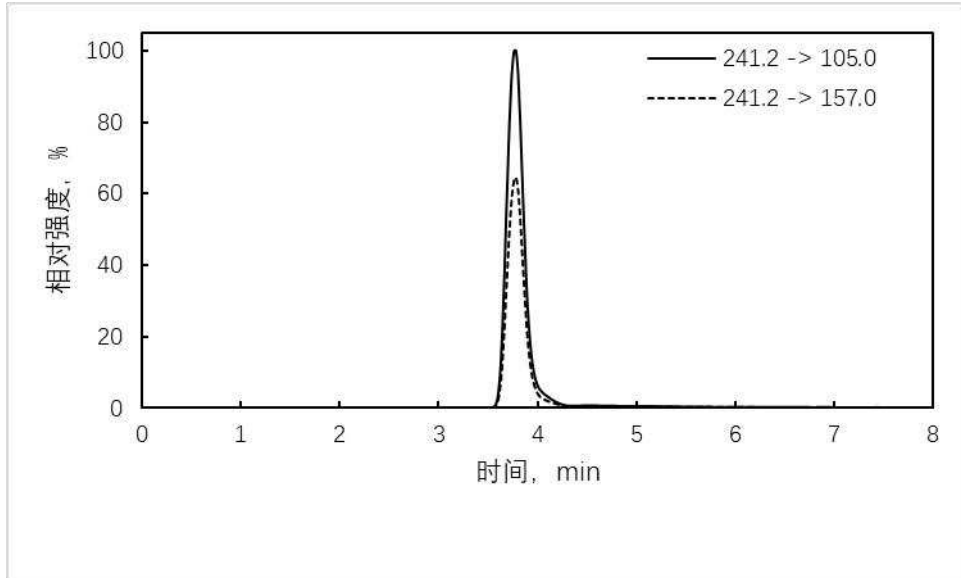
时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	85	15
2.0	90	10
3.5	100	0
5.0	100	0
6.0	85	15
8.0	85	15

- h) 离子源: 电喷雾离子源 (ESI);
- i) 扫描极性: 正离子扫描;
- j) 扫描方式: 多反应监测 (MRM);
- k) 电喷雾电压: 4000 V;
- l) 雾化气 (氮气) 压力: 275.8 kPa (40 psi);
- m) 干燥气 (氮气) 流速: 12 L/min;
- n) 干燥气 (氮气) 温度: 350 $^{\circ}\text{C}$;
- o) 监测离子对信息、碎裂电压及碰撞能量见表 A.2。

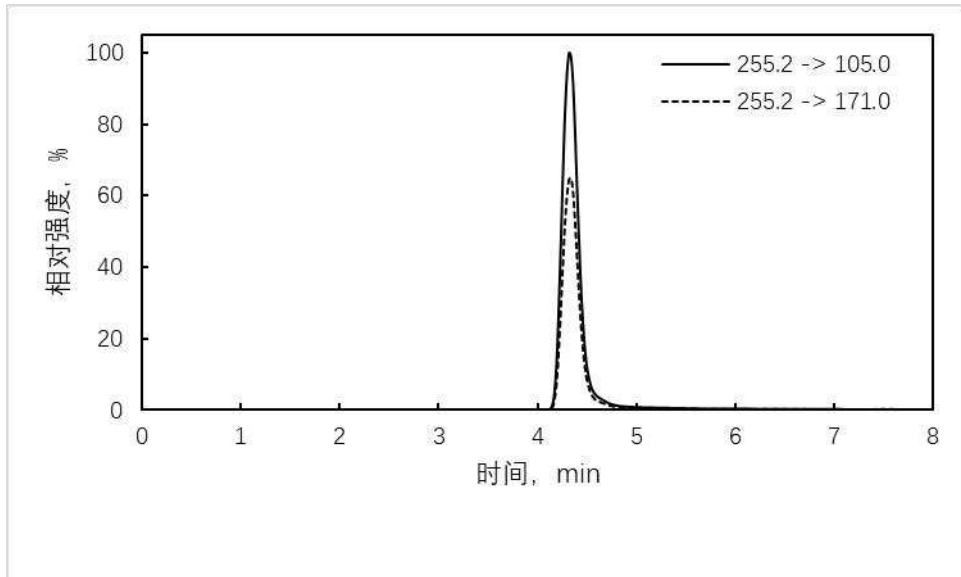
表A.2 樟脑衍生物类物质的监测离子对和碰撞能量

化合物	监测离子对 m/z		碎裂电压 V	碰撞能量 eV
	母离子	子离子		
3-亚苄基樟脑	241.2	157*	110	17
		105	110	25
4-甲基亚苄基樟脑	255.2	171*	110	17

		105	110	25
注：加“*”表示为定量离子。				



图A.1 3-亚苄基樟脑标准物质的HPLC-MS/MS色谱图



图A.2 4-甲基亚苄基樟脑标准物质的HPLC-MS/MS色谱图

《纺织品 樟脑衍生物类物质的测定》

标准编制说明

一、工作简况

1. 任务来源

根据国标委综合〔2021〕23号文《关于下达2021年国家标准制修订计划的通知》，《纺织品 樟脑衍生物类物质的测定》列入2021年国家标准制修订计划，项目编号为20213111-T-608，该标准由全国纺织品标准化技术委员会基础标准分技术委员会（SAC/TC 209/SC 1）归口，福建省纤维检验中心、国家纺织制品质量监督检验中心等单位负责起草。

2. 目的和意义

樟脑衍生物类物质（camphor derivate compounds）具有六环结构，通常具有很高的紫外线吸收效率，具有强UVA段吸收，作为一种紫外吸收剂，已被广泛用于各种工业产品和消费产品，如纺织品、塑料、化妆品、涂料、颜料、涂层等领域。经过樟脑衍生物类物质处理的纺织品，不仅可以保护人体皮肤免受过多紫外线的伤害，还可以避免紫外线催化反应破坏高分子结构，提高织物上染料、涂料和纤维等的防晒、耐候、抗老化能力。

来自欧盟的技术报告显示：4-甲基亚苄基樟脑和3-亚苄基樟脑的雌性激素干扰模式类似于对特辛基苯酚，可能破坏生物体的内分泌系统，对生物体的生殖和发育产生不利影响。多方研究表明3-亚苄基樟脑和4-甲基亚苄基樟脑具有胚胎毒性，具有内分泌干扰特性，将对环境造成严重的影响，对人体具有长期且不可逆的影响。

为此，早在2016年2月29日，欧洲化学品管理局（ECHA）将4-甲基亚苄基樟脑（4-MBC，CAS：36861-47-9）、3-亚苄基樟脑（3-BC，CAS：15087-24-8）列入高关注物质（SVHC）咨询清单，对其开展了公众咨询。原因为按照REACH条例57f，樟脑衍生物类物质被归为可能对环境造成严重影响的等效危害。2018年12月18日，欧盟发布决议（EU）2018/2013，明确3-亚苄基樟脑为内分泌干扰性（Article 57(f)-环境）类物质，正式将3-亚苄基樟脑确认为高度关注物质（SVHC）。2019年1月，ECHA正式将3-亚苄基樟脑新增到SVHC清单进行管控。这意味着对含有这些物质的产品（混合物或物品）的提供者提出了更高的信息要求。而且随着越来越严重的环境问题，人们开始既重视环境的保护，也注重对自身的保护。因此，开展纺织品中樟脑衍生物类物质的检测研究具有重要的意义。

国内外尚无纺织品中樟脑衍生物类物质的检测标准。本标准对于提升我国纺织行业产品质量，规避贸易壁垒、增强我国纺织出口竞争力，加强纺织品生态安全质量监控，保障人民身体健康，提供必要的技术支持和依据，具有十分重要的意义。

3. 主要工作过程

2021年9月-2021年11月，成立起草小组，查阅国内外有关文献和标准。

2021年12月-2022年4月，对国内外的分析检测标准进行对比分析，与合作单位进行技术交流确定实验方案，对方法的可行性进行了论证。

2022年5月-2023年4月，根据实验方案，进行有关试验方法的条件选择和系统试验验证工作，确定了试验方法，形成标准草案。

2023年5月-2023年12月，经各方的共同努力，对相关实验数据和验证结论进行整理并形成标准草案征求意见稿和编制说明征求意见稿，并发各委员及有关单位征求意见。

二、标准编制原则

本标准严格按照 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》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》中的各项规定进行编写。本标准按照先进性、科学性和实用性相结合的原则进行编制，在对纺织产品特性了解的基础上，广泛参考相关行业标准及文献资料，建立适用的分析测试方法，征求行业内专家、学者以及技术人员的意见和建议，密切联系实际，注重科学性和可操作性的充分结合，力求编写的标准符合规范化和标准化的要求，以便于本标准颁布后推广应用。

三、主要内容

1. 方法原理

纺织试样经甲醇超声提取，提取液经过滤净化后，采用液相色谱-串联质谱仪（HPLC-MS/MS）测定，外标法定量。

2. 技术路线确定

为了保证本标准方法具有较强的适用性，选用市场上常见的纺织产品作为试验样品。选取棉、麻、粘纤、涤纶、锦纶、腈纶等6种材质纺织产品，涵盖了可能使用樟脑衍生物类物质的大部分商品，具有广泛的代表性。

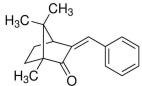
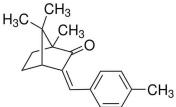
3. 方法优化

3.1 HPLC-MS/MS仪器测定条件优化

3.1.1 质谱条件的优化

3-BC 和 4-MBC 的理化性质见表 1。取 1 mg/L 樟脑衍生物类物质混合标准工作溶液进样，采用一级质谱全扫描（Fullscan）方式得到溶剂空白（图 1）、3-BC 和 4-BC 标样质谱图（图 2）。可见：2 种化合物在正、负离子模式下均有响应，但在负离子模式下质谱响应较低，因此选择在 ESI 正离子扫描模式下对 3-BC 和 4-MBC 进行分析。在该模式下，待分析物经 ESI 电离生成特征离子峰 $[M+H]^+$ ，将其选为母离子峰，确定 3-BC 和 4-MBC 的准分子离子即母离子为 m/z 241.2 和 255.2。

表 1 樟脑衍生物类物质的理化性质

化合物名称	缩略名	化学文摘编号 (CAS No.)	分子式	相对分子质量	沸点, °C	结构式
3-亚苄基樟脑	3-BC	15087-24-8	C ₁₇ H ₂₀ O	240.34	354.5	
4-甲基亚苄基樟脑	4-MBC	36861-47-9	C ₁₈ H ₂₂ O	254.37	371.9	

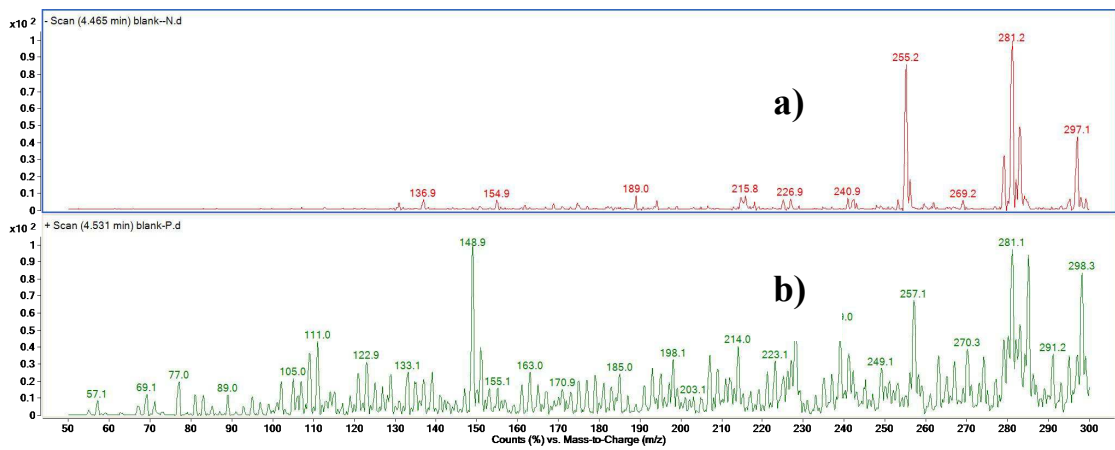


图 1 溶剂空白的全扫描质谱图, a)负离子模式, b)正离子模式

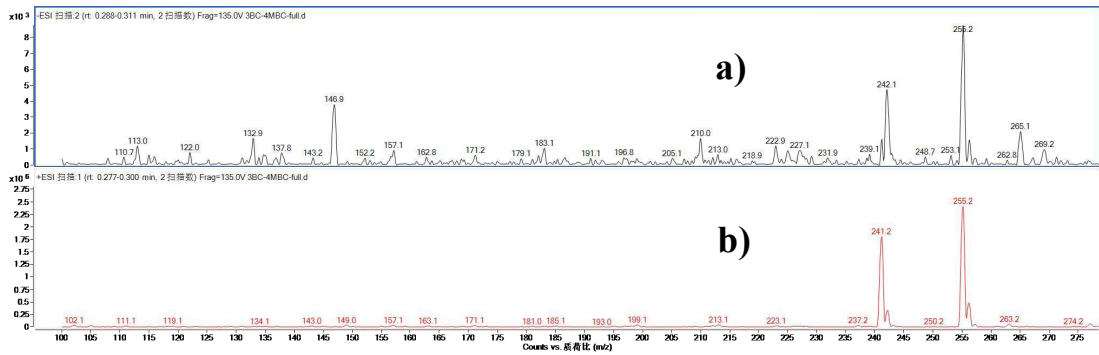


图 2 全扫描质谱图, a)负离子模式, b)正离子模式

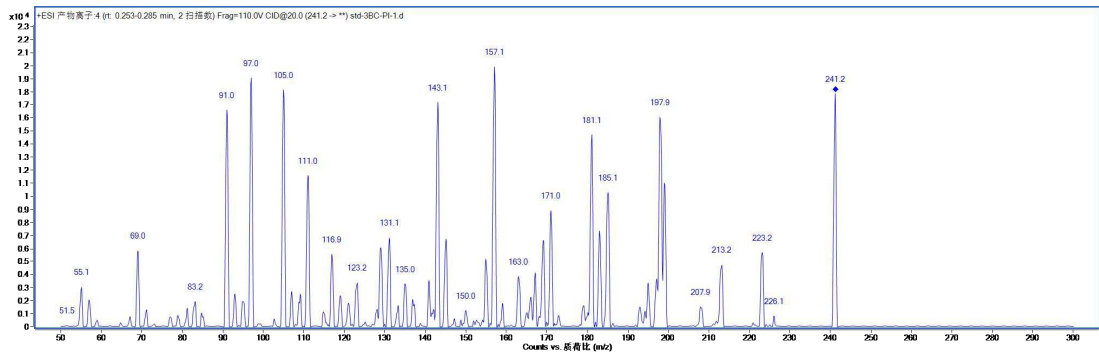


图 3 3-BC 子离子扫描图

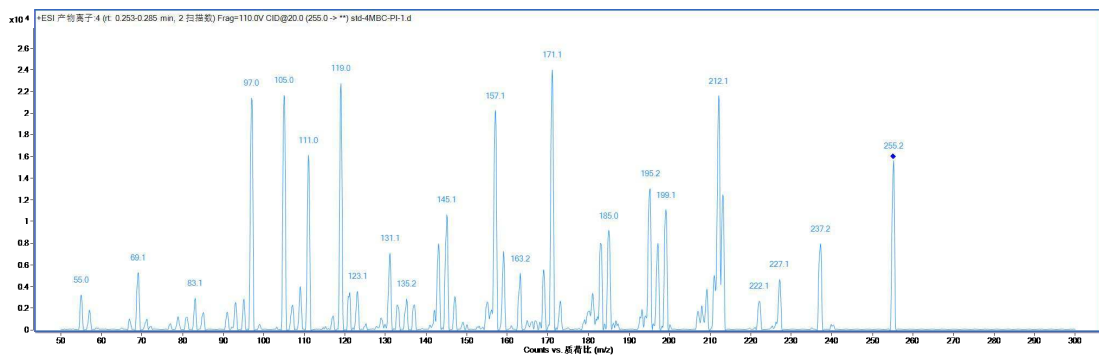


图 4 4-MBC 子离子扫描图

以上述准分子离子为母离子，通过氮气碰撞产生碎片离子进行子离子扫描（PI），如图 3、图 4 所示，选择丰度较高的碎片离子作为定性和定量特征离子。进一步优化碎裂电压（Fragmentor）和碰撞能量（Collision Energy），优化后的参数见表 2。

表2 质谱检测参数

序号	化合物	母离子/ (m/z)	子离子/ (m/z)	碎裂电压/V	碰撞电压/V
1	3-BC	241.2	157*	110	17
			105	110	25
2	4-MBC	255.2	171*	110	17
			105	110	25

注：“*”表示为定量离子。

在以上质谱条件下，进一步优化雾化气流速和雾化气压力，雾化气流速对响应的影响见图 5，雾化气压力对响应的影响见图 6，可见：最优的雾化气流速为 12 L/min，最优的雾化气压力为 30 psi。

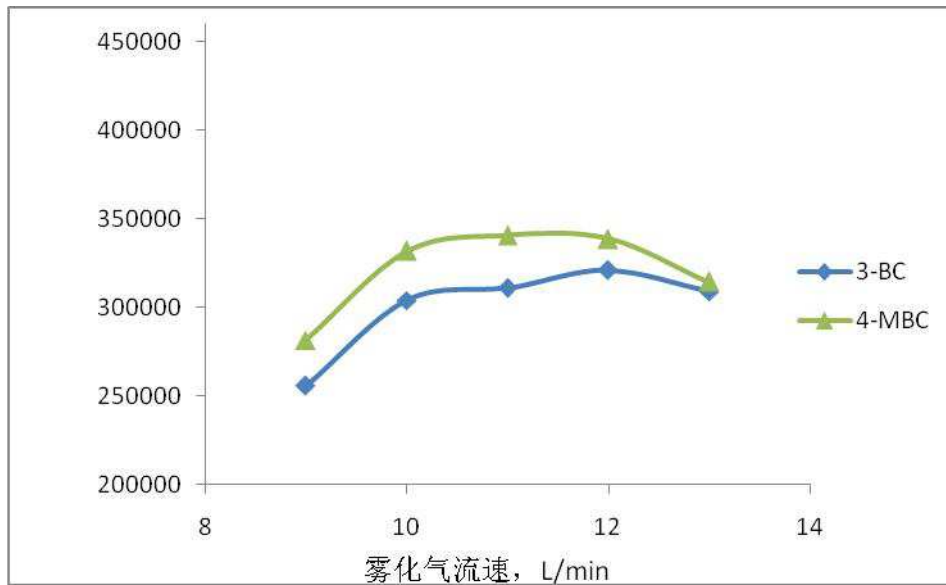


图 5 雾化气流速对响应的影响

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/526221011124010151>