



中华人民共和国国家标准

GB/T 35613—2017

绿色产品评价 纸和纸制品

Green product assessment—Paper and paper products

2017-12-08 发布

2018-07-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
绿色产品评价 纸和纸制品
GB/T 35613—2017

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 2.25 字数 64 千字
2017 年 12 月第一版 2017 年 12 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-59786 定价 33.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家绿色产品评价标准化总体组提出。

本标准由全国造纸工业标准化技术委员会(SAC/TC 141)、国家绿色产品评价标准化总体组归口。

本标准起草单位:中国制浆造纸研究院、中国标准化研究院、中环联合(北京)认证中心有限公司、福建恒安集团有限公司、金佰利(中国)有限公司、金红叶纸业集团有限公司、山东泉林纸业有限责任公司、北京特普丽装饰装帧材料有限公司、广东玉兰集团股份有限公司、国家纸张质量监督检验中心。

本标准主要起草人:陈曦、黎的非、付允、邱文伦、杨朔、高君、李萍、刘洋、于健、吴健全。

绿色产品评价 纸和纸制品

1 范围

本标准规定了纸和纸制品的绿色产品评价要求和评价方法。

本标准适用于企业自主生产的生活用纸、生活用纸制品及装饰用纸的绿色产品评价,不适用于企业委托加工生产的生活用纸、生活用纸制品及装饰用纸的绿色产品评价。

注:集团公司与其子公司之间委托除外。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 462 纸、纸板和纸浆 分析试样水分的测定
- GB/T 742 造纸原料、纸浆、纸和纸板 灰分的测定
- GB/T 1541 纸和纸板 尘埃度的测定
- GB/T 4615 聚氯乙烯 残留氯乙烯单体的测定 气相色谱法
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 7974 纸、纸板和纸浆 蓝光漫反射因数 D65 亮度的测定(漫射/垂直法,室外日光条件)
- GB/T 8939 卫生巾(含卫生护垫)
- GB 15979 一次性使用卫生用品卫生标准
- GB 17167 用能单位能源计量器具配备和管理通则
- GB/T 17592 纺织品 禁用偶氮染料的测定
- GB 18585 室内装饰装修材料 壁纸中有害物质限量
- GB 18597 危险废物贮存污染控制标准
- GB/T 18916.5 取水定额 第5部分:造纸产品
- GB/T 19001 质量管理体系 要求
- GB/T 20808 纸巾纸
- GB/T 20810 卫生纸(含卫生纸原纸)
- GB/T 21331 绒毛浆
- GB/T 22875 卫生巾高吸收性树脂
- GB/T 22905 纸尿裤高吸收性树脂
- GB/T 23344 纺织品 4-氨基偶氮苯的测定
- GB/T 24001 环境管理体系 要求及使用指南
- GB/T 24999 纸和纸板 亮度(白度)最高限量
- GB/T 25001 纸、纸板和纸浆 7种多氯联苯(PCBs)含量的测定
- GB/T 25002 纸、纸板和纸浆 水抽提液中五氯苯酚的测定
- GB/T 26517 化妆品中二十四种防腐剂的测定 高效液相色谱法
- GB/T 27728 湿巾
- GB/T 27741 纸和纸板 可迁移性荧光增白剂的测定

- GB/T 28001 职业健康安全管理体系 要求
- GB/T 28004 纸尿裤(片、垫)
- GB 31604.49—2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 砷、镉、铬、铅的测定和砷、镉、铬、镍、铅、锑、锌迁移量的测定
- GB 31825 制浆造纸单位产品能源消耗限额
- GB/T 34448 生活用纸和纸制品 甲醛含量的测定
- QB/T 4034 壁纸
- QB/T 4508 卫生用品用吸水衬纸
- SN/T 4389 生活用纸中乙二醛含量的测定 分光光度法
- YC/T 207 烟用纸张中溶剂残留的测定 顶空-气相色谱/质谱联用法
- ISO 11423-1 水质 苯及其衍生物的测定 第1部分:顶空气相色谱法(Water quality—Determination of benzene and some derivatives—Part 1: Head-space gas chromatographic method)
- EN 1541 食品接触用纸和纸板 水萃取物中甲醛的测定(Paper and board intended to come into contact with foodstuffs—Determination of formaldehyde in an aqueous extract)
- 化妆品安全技术规范(2015年版)(食品药品监督管理总局 公告2015年第268号)
- 制浆造纸行业清洁生产评价指标体系(发展改革委 环保部 工信部 公告2015年第9号)

3 产品类别

- 3.1 生活用纸包括纸巾纸、卫生纸等。
- 3.2 生活用纸制品包括纸尿裤、卫生巾和人体用湿巾(以下简称“湿巾”)等。
- 3.3 装饰用纸包括壁纸等。

4 评价要求

4.1 基本要求

- 4.1.1 生产企业污染物排放应符合相关环境保护法律法规,达到国家或地方污染物排放标准的要求,近三年无重大安全事故和重大环境污染事件。
- 4.1.2 生产企业的污染物总量控制,应达到国家和地方污染物排放总量控制指标。
- 4.1.3 生产企业应采用国家鼓励的先进技术工艺,不应使用国家或有关部门发布的淘汰或禁止的技术、工艺、装备及相关物质。
- 4.1.4 制浆造纸生产企业应达到《制浆造纸行业清洁生产评价指标体系》中Ⅱ级以上(含Ⅱ级)水平要求。
- 4.1.5 湿巾产品的生产需在10万级空气洁净度以上(含10万级)的净化车间进行。
- 4.1.6 生产企业应遵守《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》,产生的固体废物的收集、贮存、处置应符合相关规定。危险废物的贮存应符合GB 18597的相关规定,并依法处置。
- 4.1.7 生产企业应按照GB/T 24001、GB/T 19001和GB/T 28001分别建立并运行环境管理体系、质量管理体系和职业健康安全管理体系。
- 4.1.8 生产企业应按照GB 17167配备能源计量器具,并根据环保法律法规和标准要求配备污染物检测 and 在线监控设备。
- 4.1.9 产品质量水平应满足相关产品标准要求,卫生纸应符合GB/T 20810优等品要求,纸巾纸应符合GB/T 20808优等品要求,纸尿裤应符合GB/T 28004要求,卫生巾应符合GB/T 8939要求,湿巾应符合GB/T 27728要求,壁纸应符合QB/T 4034和GB 18585要求。

4.1.10 生活用纸生产企业或集团需同时具备原纸生产和后加工生产能力。

4.2 评价指标要求

指标体系由一级指标和二级指标组成。一级指标包括资源属性指标、能源属性和品质属性指标。生活用纸的评价指标要求见表 1,生活用纸制品的评价指标要求见表 2,装饰用纸的评价指标要求见表 3。

表 1 生活用纸评价指标

一级指标	二级指标		单位	基准值	判定依据
资源属性	纤维原料		—	所使用的木浆纤维原料应来自于可持续森林;不得使用回收纤维原料	提供采购清单及证明材料
	包装材料		—	不应使用含有聚氯乙烯的包装材料;直接接触产品的包材不应使用回收原料	提供采购清单及证明材料
	化学品		—	所使用化学品需经安全评价	提供采购清单及证明材料
	单位产品取水量	纸浆	m ³ /t	小于或等于 GB/T 18916.5 中新建企业取水量定额值的 50%	依据 GB/T 18916.5 进行测算并提供证明材料
		生活用纸		≤6	
能源属性	单位产品能耗	纸浆	kgce/t	小于或等于 GB 31825 中先进值的 90%	依据 GB 31825 进行测算并提供证明材料
		生活用纸			
品质属性	尘埃度	总数	个/m ²	≤20	依据 GB/T 1541 进行检测并提供证明材料
		0.2 mm ² ~1.0 mm ²		≤20	
		>1.0 mm ² ~2.0 mm ²		≤1	
		>2.0 mm ²		不应有	
	灰分	原生木浆(纤维)	%	≤1.0	依据 GB/T 742 进行检测并提供证明材料
		原生非木浆(纤维)		≤4.0	
		原生混合浆(纤维)		≤3.0	
	D65 亮度		%	≤88.0	依据 GB/T 7974 进行检测并提供证明材料
	可迁移性荧光物质		—	无	依据 GB/T 27741 进行检测并提供证明材料
	丙烯酰胺		mg/kg	≤0.1	依据 A.17 进行检测并提供证明材料
	五氯苯酚		mg/kg	≤0.15	依据 A.8 进行检测并提供证明材料

表 1 (续)

一级指标	二级指标		单位	基准值	判定依据
品质属性	重金属	铅	mg/dm ²	≤0.003	依据 A.9 进行检测并提供证明材料
		镉	mg/dm ²	≤0.002	
	甲醛		mg/dm ²	≤1.0	依据 EN 1541 进行检测并提供证明材料
	可分解致癌芳香胺染料 ^a		mg/kg	不得检出	依据 GB/T 17592 和 GB/T 23344 进行检测并提供证明材料
	可吸附有机卤素(AOX)		mg/kg	≤5.0	依据 A.13 进行检测并提供证明材料
	多氯联苯		mg/kg	≤2.0	依据 GB/T 25001 进行检测并提供证明材料
	乙二醛		mg/dm ²	≤1.5	依据 SN/T 4389 进行检测并提供证明材料
	微生物指标	细菌菌落总数	CFU/g	≤20	依据 GB 15979 进行检测并提供证明材料
		大肠菌群	—	不得检出	
		致病性化脓菌	—	不得检出	
		金黄色葡萄球菌	—	不得检出	
		溶血性链球菌	—	不得检出	
		真菌菌落总数	CFU/g	不得检出	
	毒理学指标	皮肤刺激试验	—	无刺激性	

^a 仅经印刷和染色的产品考核。

表 2 生活用纸制品评价指标

一级指标	二级指标	单位	基准值		判定依据
			纸尿裤和卫生巾	湿巾	
资源属性	无纺布	—	不应使用回收原料	不应使用回收原料	提供采购清单及证明材料
	木浆水刺非织造布或干法纸	—	—	所使用的木材原料应来自于可持续森林;应符合相应产品标准要求;不应使用回收原料; AOX ≤ 5.0 mg/kg	提供采购清单及证明材料;依据 A.13 进行检测并提供证明材料
	PE 膜	—	不应使用回收原料	—	提供采购清单及证明材料

表 2 (续)

一级指标	二级指标	单位	基准值		判定依据	
			纸尿裤和卫生巾	湿巾		
资源属性	吸水衬纸	—	不应使用回收原料；应符合 QB/T 4508 要求；吸水衬纸中 AOX≤5.0 mg/kg		提供采购清单及证明材料；依据 QB/T 4508 和 A.13 进行检测并提供证明材料	
	绒毛浆	—	所使用的木材原料应来自于可持续森林；应符合 GB/T 21331 要求；不应使用回收原料；绒毛浆中 AOX≤5.0mg/kg		提供采购清单及证明材料；依据 GB/T 21331 和 A.13 进行检测并提供证明材料	
	高吸收性树脂	—	高吸收性树脂的丙烯酸残留单体的含量应 ≤800 mg/kg，其他指标应符合 GB/T 22875 或 GB/T 22905 要求		依据 GB/T 22875 或 GB/T 22905 进行检测并提供证明材料	
	胶黏剂	—	不应添加 CAS 号为 8050-09-7、8052-10-6 和 73138-82-6 的松香树脂、邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和甲醛		提供采购清单及证明材料	
	底膜	—	不应使用含有聚氯乙烯的材料；不应使用回收原料		提供采购清单及证明材料	
	包装材料	—	不应使用含有聚氯乙烯的包装材料；直接接触产品的包材不应使用回收原料	不应使用含有聚氯乙烯的包装材料；直接接触产品的包材不应使用回收原料	提供采购清单及证明材料	
	化学品	—	所使用化学品需经安全评价	所使用化学品需经安全评价	提供采购清单及证明材料	
品质属性	回渗量	g	纸尿裤	1.0	—	依据 A.19 进行检测并提供证明材料
			卫生巾	—		
	吸收速度	s	纸尿裤	—	—	依据 A.20 进行检测并提供证明材料
			卫生巾	20		
可迁移性荧光物质	—	无		无	依据 A.7 进行检测并提供证明材料	

表 2 (续)

一级指标	二级指标		单位	基准值				判定依据
				纸尿裤和卫生巾		湿巾		
品质属性	丙烯酰胺		mg/kg	婴儿纸尿裤	≤0.1	≤0.1		依据 A.17 进行检测并提供证明材料
				成人纸尿裤和卫生巾	—			
	五氯苯酚		mg/kg	≤0.15		≤0.15		依据 A.8 进行检测并提供证明材料
	重金属	铅	mg/kg	婴儿纸尿裤	≤10	≤10		依据 A.9 进行检测并提供证明材料
				成人纸尿裤和卫生巾	—			
		砷	mg/kg	婴儿纸尿裤	≤2	≤2		
				成人纸尿裤和卫生巾	—			
		镉	mg/kg	婴儿纸尿裤	≤5	≤5		
				成人纸尿裤和卫生巾	—			
		汞	mg/kg	婴儿纸尿裤	≤1	≤1		
				成人纸尿裤和卫生巾	—			
	甲醛		mg/kg	婴儿纸尿裤	不得检出	婴儿湿巾	不得检出	依据 A.10 进行检测并提供证明材料
				成人纸尿裤和卫生巾	≤75	其他湿巾	≤75	
	可分解致癌芳香胺染料 ^a		mg/kg	不得检出		不得检出		依据 GB/T 17592 和 GB/T 23344 进行检测并提供证明材料
	可吸附有机卤素(AOX)		mg/kg	≤5.0		—		依据 A.13 进行检测并提供证明材料
	有机化合物	甲醇	mg/kg	—		≤20		依据 ISO 11423-1 进行检测并提供证明材料
		苯	mg/kg	—		≤20		
		甲苯	mg/kg	—		≤20		
		二甲苯	mg/kg	—		≤20		
	防腐剂 ^b	甲基异噻唑啉酮	%	—		不得检出		依据 GB/T 26517 进行检测并提供证明材料
		甲基氯异噻唑啉酮和甲基异噻唑啉酮与氯化镁及硝酸镁的混合物	%	—		不得检出		

表 2 (续)

一级指标	二级指标		单位	基准值		判定依据
				纸尿裤和卫生巾	湿巾	
品质属性	邻苯二甲酸酯	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	%	总量 ≤ 0.1	不得检出	依据 A.18 进行检测并提供证明材料
		邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)				
		邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)				
	微生物指标	细菌菌落总数	CFU/g	≤ 20	≤ 20	依据 GB 15979 进行检测并提供证明材料
		大肠菌群	—	不得检出	不得检出	
		致病菌 化脓菌	绿脓杆菌	—	不得检出	
			金黄色葡萄球菌	—	不得检出	
			溶血性链球菌	—	不得检出	
		真菌菌落总数	CFU/g	不得检出	不得检出	
	毒理学指标	皮肤刺激试验	—	纸尿裤	无刺激性	依据 GB 15979 进行检测并提供证明材料
				卫生巾	—	
		皮肤变态反应试验	—	纸尿裤	致敏强度为极轻度	
				卫生巾	致敏强度为极轻度	
		阴道黏膜刺激试验	—	纸尿裤	—	
				卫生巾	刺激反应强度为无	

^a 仅经印刷和染色的产品考核。

^b 其他防腐剂的添加需符合《化妆品安全技术规范》(2015 年版)要求。

^c 用于阴道黏膜的湿巾应做阴道黏膜刺激试验但无须做皮肤刺激试验,其他湿巾应做皮肤刺激试验但无须做阴道黏膜试验。

表 3 装饰用纸评价指标

一级指标	二级指标		单位	基准值	判定依据
资源属性	基材		—	纸基材的木材原料应来自于可持续森林；基材中 AOX $\leq$ 5.0 mg/kg	提供采购清单及证明材料；依据 A.13 进行检测并提供证明材料
	胶黏剂		—	不应使用溶剂型胶黏剂；胶黏剂中游离甲醛应 $\leq$ 100 mg/kg，苯应 $\leq$ 100 mg/kg，甲苯+二甲苯应 $\leq$ 500 mg/kg，卤代烃应 $\leq$ 500 mg/kg，总挥发性有机物应 $\leq$ 50 g/L	提供采购清单及证明材料
	油墨		—	应使用水基油墨，油墨中甲醇含量应 $\leq$ 0.3%，氨及其化合物含量应 $\leq$ 3%，VOC 含量应 $\leq$ 10%，铅含量应 $\leq$ 90 mg/kg，镉含量应 $\leq$ 75 mg/kg，六价铬含量应 $\leq$ 60 mg/kg，汞含量应 $\leq$ 60 mg/kg，4 种重金属的总量应 $\leq$ 100 mg/kg	提供采购清单及证明材料
	上光油		—	不应使用溶剂型上光油	提供采购清单及证明材料
	清洗剂		—	不应使用煤油或汽油作为清洗剂	提供采购清单及证明材料
品质属性	可迁移性荧光物质		—	无	依据 GB/T 27741 进行检测并提供证明材料
	甲醛释放量		mg/kg	$\leq$ 10	依据 GB 18585 进行检测并提供证明材料
	可分解致癌芳香胺染料 ^a		mg/kg	不得检出	依据 GB/T 17592 和 GB/T 23344 进行检测并提供证明材料
	可吸附有机卤素(AOX)		mg/kg	$\leq$ 5.0	依据 A.13 进行检测并提供证明材料
	邻苯二甲酸酯	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP) 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	%	$\leq$ 0.1 $\leq$ 0.1	依据 A.18 进行检测并提供证明材料

表 3 (续)

一级指标	二级指标	单位	基准值	判定依据
品质属性	苯	mg/m ²	≤0.01	依据 YC/T 207 进行检测并提供证明材料
	甲苯	mg/m ²	≤0.5	
	二甲苯	mg/m ²	≤0.25	
	总挥发性有机化合物(TVOC)	mg/m ³	≤0.50	依据 A.16 进行检测并提供证明材料
	钡	mg/kg	≤500	依据 GB 18585 进行检测并提供证明材料
	氯乙烯单体	mg/kg	≤0.2	依据 GB/T 4615 进行检测并提供证明材料
* 仅经印刷和染色的产品考核。				

4.3 指标计算方法及检验方法

指标计算方法及检验方法见附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F、附录 G、附录 H。

5 评价方法

同时满足基本要求和评价指标要求的纸和纸制品,可称之为绿色产品。

附 录 A
(规范性附录)
指标计算方法及检验方法

A.1 单位产品取水量

按 GB/T 18916.5 计算。

A.2 单位产品能耗

按 GB 31825 计算。

A.3 产品质量

按相应产品标准进行检验。

A.4 尘埃度

按 GB/T 1541 进行检验,双层或多层试样只测上下表层朝外的一面,每个样品的测试面积(上下表层面积合计)应不少于 0.5 m^2 ;单层试样正反面均测,一张试样的测试面积按单面面积计,每个样品的测试面积应不少于 0.5 m^2 。

A.5 灰分

按 GB/T 742 进行检验,灼烧温度为 $575 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

A.6 D65 亮度

按 GB/T 7974 进行检验。

A.7 可迁移性荧光物质

生活用纸和装饰用纸的可迁移性荧光物质按 GB/T 27741 进行检验,湿巾的可迁移性荧光物质按 GB/T 27728 进行检验,纸尿裤和卫生巾的可迁移性荧光物质按附录 B 进行检验。

A.8 五氯苯酚

按 GB/T 25002 进行检验,在试样制备及提取过程中,采用浓度为 0.9% 的生理盐水代替蒸馏水,在 $23 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下放置处理。

A.9 重金属

生活用纸中的铅含量、镉含量按 GB 31604.49—2016 中第一部分进行检验,并测定样品的定量,将结果换算为 mg/dm^2 ;生活用纸制品的重金属含量按《化妆品安全技术规范》(2015 年版)中第四章 1.6 进行测定,样品处理采用微波消解法。

A.10 甲醛

生活用纸的甲醛按 EN 1541 进行检验,采用冷水萃取;生活用纸制品的甲醛按 GB/T 34448 中乙酰丙酮-可见分光光度法进行检验,壁纸中甲醛释放量按 GB 18585 进行检验。

A.11 多氯联苯

按 GB/T 25001 进行检验。

A.12 乙二醛

按 SN/T 4389 进行检验。

A.13 可吸附有机卤素(AOX)

按附录 C 进行检验。

A.14 甲醇、苯、甲苯和二甲苯

湿巾中甲醇、苯、甲苯和二甲苯按 ISO 11423-1 进行检验,壁纸中苯、甲苯和二甲苯按 YC/T 207 进行检验。

A.15 防腐剂

按 GB/T 26517 进行检验。

A.16 总挥发性有机化合物(TVOC)

按附录 D 进行检验。

A.17 丙烯酰胺

按附录 E 进行检验。

A.18 邻苯二甲酸酯

按附录 F 进行检验。

A.19 回渗量

按 GB/T 28004 进行检验,检验时需将试样展开成“U 形”状态。

A.20 吸收速度

按附录 G 进行检验。

A.21 可分解致癌芳香胺染料

按 GB/T 17592 和 GB/T 23344 进行检验,致癌芳香胺清单见附录 H。

A.22 钡

按 GB 18585 进行检验。

A.23 氯乙烯单体

按 GB/T 4615 进行检验。

A.24 微生物指标和毒理学指标

按照 GB 15979 进行检验。



附录 B
(规范性附录)
可迁移性荧光物质的测定

B.1 试剂和材料

除非另有规定,仅使用分析纯试剂。

B.1.1 水:GB/T 6682,三级。

B.1.2 纱布:纯棉材质,尺寸约 5 cm×5 cm。

B.1.3 氨水:0.1%。

B.1.4 盐酸溶液:10%。

B.1.5 萃取溶液:用 0.1%氨水(B.1.3)调节过的 pH 为 7.5~9.0 的水。

B.1.6 荧光标准样:荧光均匀,荧光亮度为 0.40%~0.60%。

注:除荧光标准样外,所用试剂和材料在紫外灯下无荧光现象。

B.2 仪器

B.2.1 天平:感量为 0.001 g。

B.2.2 三角烧瓶:250 mL。

B.2.3 G1 玻璃砂芯漏斗。

B.2.4 玻璃表面皿。

B.2.5 紫外灯:波长为 254 nm 和 365 nm,具有保护眼睛的装置。

B.2.6 pH 计:精度为 0.01。

B.2.7 恒温水浴:控温精度为 $(40\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

B.3 试验步骤和结果判定

B.3.1 从样品中随机取一片试样,去除外包装,将试样与荧光标准样(B.1.6)一同置于紫外灯(B.2.5)下约 20 cm 处,对比观察试样两面与荧光标准样的荧光现象。如果试样的荧光现象弱于荧光标准样,则判定该样品无可迁移性荧光物质且试验终止;如果试样的荧光现象强于荧光标准样,则继续按照 B.3.2~B.3.9 进行试验并判定。

B.3.2 将试样荧光现象明显的部位裁下,剪成约 5 mm×5 mm 的小块,准确称取 2.0 g 试样,置于三角烧瓶(B.2.2)中。

注:如果一片试样的荧光明显部位质量不足 2.0 g,则从多片试样上取样。

B.3.3 在烧瓶中加入 100 mL 萃取溶液(B.1.5)。在室温条件下缓慢摇晃烧瓶,萃取 10 min,然后用玻璃漏斗(B.2.3)过滤。

B.3.4 用盐酸溶液(B.1.4)将滤液的 pH 调节到 3.0~5.0。将纱布(B.1.2)浸入滤液中,并在温度为 $40^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴(B.2.7)中放置 30 min。

B.3.5 用镊子取出纱布,然后挤出滤液并对称折成四层,放在玻璃表面皿(B.2.4)上。

B.3.6 重复 B.3.3~B.3.5 步骤,进行空白试验。

B.3.7 每个样品进行两次平行测定。

B.3.8 将放置试样纱布(B.3.5)及空白试验纱布(B.3.6)的玻璃表面皿置于紫外灯下约 20 cm 处,观察纱布荧光现象。

B.3.9 若两个平行试验的试样纱布与空白试验纱布比较,均没有明显荧光现象,则判该样品无可迁移性荧光物质;若两个试样纱布均有明显荧光现象,则判该样品有可迁移性荧光物质;若两个试样纱布中有一个比空白试验纱布的荧光现象明显,则重新进行试验,若重新试验后的试样纱布与空白试验纱布比较,均没有明显荧光现象,则判该样品无可迁移性荧光物质;否则判该样品有可迁移性荧光物质。

附录 C

(规范性附录)

可吸附有机卤素(AOX)的测定

C.1 仪器和设备

C.1.1 卤素测定仪:由燃烧仪、微库仑计、石英杯等部分组成,其中石英杯带有滤孔,可用于过滤。

C.1.2 振荡器:往返 150 次/min~250 次/min,振幅 6 cm~10 cm,其搅拌力度应可调,在保持搅拌试样的同时,应确保试样不会溢出。

C.1.3 过滤装置:下端开口尺寸与石英杯尺寸相匹配,可装入石英杯进行过滤,并且可采用氮气进行加压过滤及吹脱。

C.1.4 G3 玻璃砂芯漏斗及抽滤装置。

C.1.5 锥形瓶:250 mL,带有标准磨口玻璃塞或内衬聚四氟乙烯的螺旋帽。

C.2 试剂和材料

除非另有说明,在试验中应使用确认为分析纯的试剂,试验用水为蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

C.2.1 硝酸钠贮备溶液:称取 17 g 硝酸钠溶于水中,加入 1.4 mL 密度为 1.40 g/mL 的硝酸,再加水定容至 1 L。

C.2.2 硝酸钠工作溶液:量取 50 mL 硝酸钠贮备溶液,加水定容至 1 L。

C.2.3 硫酸:1.84 g/mL。

C.2.4 活性炭:AOX 检测专用。

C.2.5 电解液:量取 98%冰乙酸 75 mL,加水定容至 100 mL。

C.2.6 盐酸溶液:0.010 mol/L,量取 0.307 mol/L 盐酸(密度为 1.19 g/mL)32.57 mL,加水定容到 1 L。

C.2.7 对氯苯酚贮备溶液:200 $\mu\text{gCl/L}$,称取 72.5 mg 对氯苯酚,加水定容至 100 mL。

C.2.8 压缩气体:燃烧时需要用惰性气体稀释氧气来控制燃烧。试验中用到的所有气体都不应含有任何形态的氯和溴。

C.3 取样及处理

C.3.1 试样水分的测定:按照 GB/T 462 的规定测试生活用纸和壁纸样品的水分,按照 GB/T 28004 的规定测试纸尿裤样品的水分,按照 GB/T 8939 的规定测试卫生巾样品的水分。

C.3.2 试样的制备:用镊子或剪刀将样品撕或剪成小片。试样采取和制备过程中应戴防护手套,防止试样受污染。

C.4 试验步骤

C.4.1 称取 0.4 g~0.6 g(精确至 1 mg)试样,放入 250 mL 锥形瓶(C.1.5)中,加入 100 mL 硝酸钠工作溶液(C.2.2),盖紧瓶塞并用力振摇锥形瓶,使试样充分湿润,然后置于振荡器(C.1.2)上,以往返 150 次/min 的速度振荡处理 1 h。

C.4.2 振荡完后,使用已装入干净石英杯的过滤装置(C.1.3)或 G3 漏斗(C.1.4)过滤锥形瓶中内容物,用 25 mL 硝酸钠工作溶液漂洗锥形瓶和过滤器内壁,将所有滤液收集在一个干净的锥形瓶中,保留滤液 A 待用。

C.4.3 在滤液 A 中加入 50 mg 活性炭(C.2.4),盖紧瓶塞,然后置于振荡器上,以往返 150 次/min 的速度振荡处理 1 h。

C.4.4 使用过滤装置,将锥形瓶中内容物过滤到另一个干净的石英杯上,用 25 mL 硝酸钠工作溶液漂洗锥形瓶和过滤器内壁,最后用少量水洗涤,用氮气吹脱,去除试样中多余的液体。

C.4.5 用镊子将石英杯从过滤装置上取出,然后放入卤素测定仪(C.1.1)中,送入燃烧仪进行燃烧测试。

注:如果燃烧仪的后部发现有烟,说明燃烧不完全,测试数据作废。

C.4.6 燃烧产生的卤化氢气体进入电解液中并被吸收,微库仑计对电解液进行滴定测试,仪器自动计算出试样中 AOX 的测定值。

C.4.7 每个样品做两个平行试验,并同时做两个空白试验。

C.5 结果计算

样品中 AOX 含量以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(C.1)计算:

$$c = \frac{c_1 - c_0}{M} \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

c ——样品中 AOX 含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_0 ——空白试验 AOX 测定值,单位为微克(μg);

c_1 ——试样中 AOX 测定值,单位为微克(μg);

M ——试样的绝干质量,单位为克(g)。

取两次平行测定值的平均值作为测试结果,结果保留两位有效数字。每次测定值与平均值的偏差应不大于 10%。

C.6 其他

方法检出限为 2 mg/kg。

附录 D

(规范性附录)

总挥发性有机化合物(TVOC)的测定

D.1 原理

将试样放入采气袋中,在一定温度和时间条件处理后,试样中的挥发性有机化合物释放出来,混合到袋内的氮气中。用采样管采集袋内气体,再用热解吸仪处理后用气相色谱质谱测试。根据测试结果,计算总挥发性有机化合物(TVOC)含量。

D.2 试剂和材料

D.2.1 典型的挥发性有机化合物标样

典型的挥发性有机化合物标样如下:

- 1) 苯, CAS 编号: 71-43-2
- 2) 甲苯, CAS 编号: 108-88-3
- 3) 乙苯, CAS 编号: 100-41-4
- 4) 间-二甲苯, CAS 编号: 108-38-3
- 5) 对-二甲苯, CAS 编号: 106-42-3
- 6) 邻-二甲苯, CAS 编号: 95-47-6
- 7) 苯乙烯, CAS 编号: 100-42-5
- 8) 1,1-二氯乙烯, CAS 编号: 75-35-4
- 9) 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷, CAS 编号: 76-13-1
- 10) 氯丙烯, CAS 编号: 107-05-1
- 11) 二氯甲烷, CAS 编号: 75-09-2
- 12) 1,1-二氯乙烷, CAS 编号: 75-34-3
- 13) 顺式-1,2-二氯乙烯, CAS 编号: 156-59-2
- 14) 三氯甲烷, CAS 编号: 67-66-3
- 15) 1,1,1-三氯乙烷, CAS 编号: 71-55-6
- 16) 四氯化碳, CAS 编号: 56-23-5
- 17) 1,2-二氯乙烷, CAS 编号: 107-06-2
- 18) 三氯乙烯, CAS 编号: 79-01-6
- 19) 1,2-二氯丙烷, CAS 编号: 78-87-5
- 20) 顺式-1,3-二氯丙烯, CAS 编号: 10061-01-5
- 21) 反式-1,3-二氯丙烯, CAS 编号: 10061-02-6
- 22) 1,1,2-三氯乙烷, CAS 编号: 79-00-5
- 23) 四氯乙烯, CAS 编号: 127-18-4
- 24) 1,2-二溴乙烷, CAS 编号: 106-93-4
- 25) 氯苯, CAS 编号: 108-90-7
- 26) 1,1,1,2-四氯乙烷, CAS 编号: 630-20-6

- 27) 4-乙基甲苯, CAS 编号: 622-96-8
- 28) 1,3,5-三甲基苯, CAS 编号: 108-67-8
- 29) 1,2,4-三甲基苯, CAS 编号: 95-63-6
- 30) 1,3-二氯苯, CAS 编号: 541-73-1
- 31) 1,4-二氯苯, CAS 编号: 106-46-7
- 32) 苄基氯, CAS 编号: 100-44-7
- 33) 1,2-二氯苯, CAS 编号: 95-50-1
- 34) 1,2,4-三氯苯, CAS 编号: 120-82-1
- 35) 六氯丁二烯, CAS 编号: 87-68-3
- 36) 正丁醇, CAS 编号: 71-36-3
- 37) 4-甲基-2-戊酮, CAS 编号: 108-10-1
- 38) 丁酮, CAS 编号: 78-93-3
- 39) 环己酮, CAS 编号: 108-94-1
- 40) 乙酸乙酯, CAS 编号: 141-78-6
- 41) 乙酸正丙酯, CAS 编号: 109-60-4
- 42) 乙酸正丁酯, CAS 编号: 123-86-4
- 43) 乙酸异丙酯, CAS 编号: 108-21-4
- 44) 2-乙氧基乙基乙酸酯, CAS 编号: 111-15-9
- 45) 1-甲氧基-2-丙醇, CAS 编号: 107-98-2
- 46) 1-乙氧基-2-丙醇, CAS 编号: 1569-02-4
- 47) 2-乙氧基乙醇, CAS 编号: 110-80-5
- 48) 丁二酸二甲酯, CAS 编号: 106-65-0
- 49) 戊二酸二甲酯, CAS 编号: 1119-40-0
- 50) 己二酸二甲酯, CAS 编号: 627-93-0
- 51) 正己烷, CAS 编号: 110-54-3

除特殊要求外,应使用分析纯或以上试剂。

D.2.2 其他挥发性有机化合物

由样品的定性分析结果来确定。

D.3 仪器和设备

D.3.1 气相色谱仪

色谱部分具有分流/不分流进样口,可程序升温。配备质谱部分具有 70 eV 的电子轰击(EI)电离源,每个色谱峰至少有 6 次扫描,推荐为 7 次~10 次扫描,具有质谱图库、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。

D.3.2 毛细管柱

配用色谱柱为非极性(极性指数小于 10)二甲基硅氧烷石英毛细管柱,长 60 m,内径 0.25 mm~0.32 mm,管壁膜厚 0.25 μm ~0.33 μm 。也可使用其他等效的毛细管柱。

D.3.3 热解析仪

能对吸附管进行二级热解析,并将解析气用惰性气体载带进入气相色谱仪,解析温度、时间和载气

流速可调,冷阱可将解析样品进行浓缩。

D.3.4 吸附管

D.3.4.1 吸附管要求

采用内壁抛光的不锈钢管或玻璃管,管的大小与热解吸仪相匹配。吸附管的采样入口一端应有标记,吸附管预先装填有 200 mg~1 000 mg 的 TenaxTA 吸附剂。

D.3.4.2 吸附管的处理

吸附管使用前需要老化处理。处理后的峰面积不大于待测化合物的典型峰面积的 10% 即可。不满足此条件,需再次对吸附管进行处理,重复处理仍不能满足要求的吸附管不能用于测试。

D.3.4.3 处理后取样前吸附管的储存

应使用密封帽将吸附管管口封闭,并用锡纸或铝箔将管包严,储存于室温下密封容器内,并于 4 周内使用,超过 4 周未用需重新处理。

D.3.5 注射器

10 μ L 液体注射器或者其他规格。

D.3.6 液体标准系列制备装置

常规气相色谱进样口,可以在线使用也可以独立装配,保留进样口载气连线,进样口下端可与吸附管相连。

D.3.7 采气袋

采用低吸附性能的聚氟乙烯材料制造的采气袋,体积为 10 L,密封性良好。采气袋使用前需要进行净化处理,保证袋内无待测试化合物干扰,空白气体的总挥发性有机化合物小于 0.05 μ g/L。

D.3.8 流量计

测量范围为 0.1 L/min~1.0 L/min。

D.3.9 恒温箱

能够控制 23 $^{\circ}$ C $\pm$ 1 $^{\circ}$ C 的温度。

D.3.10 分析天平

感量为 0.1 mg。

D.3.11 气体采样器

能够准确控制 100 mL/min~200 mL/min 范围内的流速。

D.3.12 载气,氦气

氦气纯度 99.999%。

D.4 试样处理

D.4.1 试样的存放

每个测试样品应单独密封保存并且存放在阴凉干燥的避光环境中。

D.4.2 试样的制备

D.4.2.1 从样品中取面积为 90 cm^2 试样,将试样放入采气袋并密封袋口,填充 6 L 高纯氮气,然后用气体采样器抽空,再重复充气抽空两次,最后填充 6 L 高纯氮气到采气袋,关闭采样袋阀门,再将采气袋放入 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中处理 $24\text{ h}\pm 5\text{ min}$ 。

D.4.2.2 每个样品进行两次平行测试。

D.4.2.3 除不加样品外,按 D.4.2.1 进行空白试验。

注:可根据需要选择其他更大体积的采气袋和试样面积,但需要进行验证并在报告中注明采气袋体积和试样面积。

D.4.3 气体的采样

组装好采样管,在试样处理完成后,将吸附管连接到采气袋采样口。使用流量计调节流速到 $100\text{ mL/min}\sim 200\text{ mL/min}$ 范围,开启气体采样器,观察并记录流速,总采气量为 3 L 时,关闭气体采样器停止采样。从气体采样器上取下吸附管,使用密封帽将吸附管管口封闭,并用锡纸或铝箔将管包严。

D.5 试验步骤

D.5.1 试样的解析和浓缩

将吸附管安装在热解析仪上,气流方向与采样时方向相反。加热使挥发性组分从吸附剂上解析,由载气带入冷阱,进行预浓缩;然后,二次热解析,经传输线进入毛细管气相色谱仪。传输线温度接近解析温度,防止待测组分凝结。选择合适的解析时间和气体流速,以保证正十六烷的解析效率好于 95%。典型的解析条件如下:

解析温度: $260\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$

a) 解析时间: $5\text{ min}\sim 15\text{ min}$;

b) 气体流速: $30\text{ mL/min}\sim 50\text{ mL/min}$;

c) 冷阱最高温度: $280\text{ }^{\circ}\text{C}$;

d) 冷阱最低温度: $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$;

e) 冷阱中的吸附剂:Tenax TA, $40\text{ mg}\sim 100\text{ mg}$;

f) 传输线温度: $220\text{ }^{\circ}\text{C}$;

g) 分流比:样品管和二级冷阱之间以及二级冷阱和色谱柱之间的分流比按气体浓度来选择。

D.5.2 气相色谱分析参考条件

分析沸点和极性差异大的混合物需设置柱温程序,以在最短时间内获得最好效果。如采用长 60 m, 内径 0.25 mm , 管壁 $0.32\text{ }\mu\text{m}$ 的二甲基硅氧烷毛细管柱,柱操作条件为程序升温,初始温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min,以 $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速率程序升温至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 10 min。

D.5.3 质谱分析参考条件

仪器条件如下:

- a) 辅助接口温度:220 ℃;
- b) 电离方式:电子轰击源(EI);
- c) 离子源温度:230 ℃;
- d) 电离能量:70 eV;
- e) 四极杆温度:150 ℃;
- f) 全扫描监测模式,扫描范围 29 u~350 u。

D.5.4 标准曲线的绘制

D.5.4.1 校准工作溶液

D.5.4.1.1 取典型挥发性有机化合物(D.2.1)和其他挥发性有机化合物(D.2.2)配制混合校准溶液,溶剂为甲醇,每种挥发性有机化合物的浓度推荐为 1 000 mg/L。可自行配制或购买有证的混合校准溶液。

D.5.4.1.2 逐级稀释混合校准溶液(D.5.4.1.1)配制 10 mg/L、40 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、400 mg/L 的校准工作溶液。

D.5.4.2 校准工作曲线采样管的制备

利用进样装置,取 1 μL 校准工作溶液(D.5.4.1.2)注入吸附管,同时用 100 mL/min 的惰性气体通过吸附管,5 min 后取下吸附管密封。配制含有 0.01 μg、0.04 μg、0.10 μg、0.20 μg、0.40 μg 挥发性有机化合物组分的标准系列管。可以根据测试样品的含量,调整标准系列管含量。

D.5.4.3 绘制校准工作曲线

用热解析气相色谱法分析吸附管标准系列,以扣除空白后峰面积为纵坐标,以待测物质量为横坐标,建立标准工作曲线。工作曲线线性相关系数 $R^2 \geq 0.995$ 。

D.5.5 试样分析

每支样品吸附管按绘制标准曲线的操作步骤(即相同的解析和浓缩条件及色谱分析条件)进行分析,用质谱定性,峰面积定量。

D.6 结果计算

D.6.1 各挥发性有机化合物浓度计算

D.6.1.1 浓度计算

按式(D.1)计算各挥发性有机化合物的浓度:

$$c_m = \frac{m_f - m_b}{V_1} \dots\dots\dots (D.1)$$

式中:

- c_m —— 试样中挥发性有机化合物的浓度,单位为毫克每立方米(mg/m³);
- m_f —— 采样管所采集到的挥发性有机化合物的质量,单位为微克(μg);
- m_b —— 空白管中挥发性有机化合物的质量,单位为微克(μg);
- V_1 —— 采样体积,单位为升(L)。

D.6.1.2 标准状态下的浓度计算

按式(D.2)将 D.6.1.1 的浓度换算成标准状态下的浓度:

$$c_d = c_t \times \frac{T_0}{T} \times \frac{p}{p_0} \quad \dots\dots\dots (D.2)$$

式中:

c_d ——标准状态下试样中挥发性有机化合物的浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

T_0 ——标准状态的绝对温度,273 K;

T ——采样时采样点现场的温度(t)与标准状态的绝对温度之和,($t+273$)K;

p_0 ——标准状态下的大气压力,101.3 kPa;

p ——采样时采样地点的大气压力,单位为千帕(kPa)。

D.6.2 挥发性有机化合物浓度计算的要求

应对保留时间在正己烷和正十六烷之间的浓度大于 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的各挥发性有机化合物进行分析,需尽可能对所有挥发性有机化合物进行定性,并选用该挥发性有机化合物的单一标准曲线进行定量。若要计算没有单一校正曲线或未能定性的挥发性有机化合物的定量,应选用甲苯的响应系数来计算。

D.6.3 总挥发性有机化合物浓度计算

D.6.3.1 计算由 D.6.1 得到的各挥发性有机化合物标准状态下的浓度之和,作为总挥发性有机化合物浓度。

D.6.3.2 取两次测定结果的算术平均值作为测试结果,结果修约至 $0.01 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

D.7 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得超过算术平均值的 20%。

D.8 质量保证和质量控制

D.8.1 样品处理前应对采气袋进行空白试验,保证空白的含量符合要求,对于不符合要求的采气袋应进行老化处理以保证符合要求。另外需要对采气袋密封性进行测试以保证密封完好。对于空白和密封性达不到要求的采气袋应弃用。

D.8.2 气体采集时,应控制流速到 $100 \text{ mL}/\text{min} \sim 200 \text{ mL}/\text{min}$ 范围,保证采气量的准确性。采气袋和采样管之间连接管的长度要尽可能短。

附 录 E
(规范性附录)
丙烯酰胺的测定

E.1 原理

本标准应用稳定性同位素稀释技术,在试样中加入 $^{13}\text{C}_3$ 或氘标记(2,3,3- D_3)的丙烯酰胺内标溶液。粉碎样品后,用水或甲醇萃取,测定萃取液中的丙烯酰胺含量。以 LC-MS/MS 的多反应离子监测(MRM)进行检测,内标法定量。

E.2 试剂

如无特别说明,所用试剂均为分析纯;水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

E.2.1 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

E.2.2 0.1%甲酸(HCOOH):使用色谱纯甲酸稀释配制。

E.2.3 标准物质:丙烯酰胺($\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$)标准品(纯度 $>99\%$)。

E.2.4 内标: $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺标准品(纯度 $>98\%$)或氘代丙烯酰胺(2,3,3- D_3)标准品(纯度 $>98\%$)。

E.2.5 标准溶液的配制如下:

- a) 丙烯酰胺标准储备溶液(1 000 mg/L):准确称取 10.0 mg(精确到 0.01 mg)丙烯酰胺标准品(E.2.3),用甲醇(E.2.1)溶解并定容至 10 mL,置 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 下冰箱中保存。
- b) 丙烯酰胺内标储备溶液(1 000 mg/L):准确称取 10.0 mg(精确到 0.01 mg) $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺标准品或氘代丙烯酰胺标准品(E.2.4),用甲醇(E.2.1)溶解并定容至 10 mL,置 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 下冰箱中保存。
- c) 丙烯酰胺标准工作溶液(500 $\mu\text{g/L}$):吸取适量丙烯酰胺标准储备溶液(a)),用水定容,配制成浓度为 500 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液,临用时配制。
- d) 丙烯酰胺内标工作溶液(10 mg/L):吸取适量丙烯酰胺内标储备溶液(b)),用水定容,配制成浓度为 10 mg/L 的内标工作溶液,临用时配制。
- e) 标准曲线工作溶液:分别移取 0.1 mL、0.5 mL、1.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 和 20.0 mL 丙烯酰胺标准工作溶液(c))于 6 个 50 mL 容量瓶中,在每个容量瓶中加入 0.5 mL 丙烯酰胺内标工作溶液(d)),用水定容。标准曲线工作溶液中丙烯酰胺的浓度分别为 1.00 ng/mL、5.00 ng/mL、10.0 ng/mL、50.0 ng/mL、100.0 ng/mL 和 200.0 ng/mL,内标浓度为 100.0 ng/mL,临用时配制。

E.3 仪器设备

E.3.1 液相色谱-质谱/质谱联用仪:配有电喷雾离子源(ESI)。

E.3.2 分析天平:感量为 0.000 1 g 和 0.000 01 g。

E.3.3 超声波恒温水浴锅。

E.3.4 恒温干燥箱。

E.3.5 高速粉碎机(转速 8 000 r/min~10 000 r/min)。

E.3.6 孔径 0.22 μm 的微孔滤膜(或滤器),避免使用尼龙材质,以防引入丙烯酰胺污染。

E.3.7 常规实验室玻璃仪器。

E.4 分析步骤

E.4.1 样品制备

E.4.1.1 样品处理

E.4.1.1.1 对于生活用纸,取至少 10 g 样品,将样品剪成 1 cm $\times$ 1 cm 左右的小块,混匀。

E.4.1.1.2 对于湿巾样品,为确保取样均匀,分别从两包湿巾的上中下部各取 1 片,准确称量 6 片湿巾的总质量 m_1 (精确至 0.000 1 g),放置在干净的铝盒或表面皿上,将盛有样品的容器放入能使温度保持在 50 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘干 3 h。为确保样品尽快烘干,可将同一样品放置于多个容器中,且样品尽量避免堆叠放置。准确称量烘干后样品的总质量 m_2 (精确至 0.000 1 g),将样品剪成 1 cm $\times$ 1 cm 左右的小块,混匀。

E.4.1.1.3 其他样品整体取样,卫生巾和纸尿裤样品至少取一个完整试样,将样品剪成 1 cm $\times$ 1 cm 左右的小块,然后使用高速粉碎机(E.3.5)将样品粉碎至絮状或小于 2 mm,取样质量不得低于 10 g。

E.4.1.2 浸泡提取

E.4.1.2.1 对于卫生巾和纸尿裤等样品,准确称取样品 1.0 g(精确至 0.000 1 g),置于 50 mL 离心管中,加 25 mL 甲醇(E.2.1),同时加入 0.25 mL 浓度为 10 mg/L 的内标工作溶液(E.2.5d),使样品被完全浸透。40 $^{\circ}\text{C}$ 超声提取 30 min,摇匀,取 2 mL 氮吹至近干,加入 2 mL 水复溶,过 0.22 μm 微孔滤膜,待测。

E.4.1.2.2 对于卫生巾和纸尿裤之外的样品,准确称取样品 1.0 g(精确至 0.000 1 g),置于 50 mL 离心管中,加 25 mL 水,同时加入 0.25 mL 浓度为 10 mg/L 的内标工作溶液(E.2.5d),使样品被完全浸透。40 $^{\circ}\text{C}$ 超声提取 30 min,摇匀,取约 1 mL 过 0.22 μm 微孔滤膜,待测。

E.4.1.3 空白试验

除不加试样外,均按上述步骤进行。

E.4.1.4 平行试验

按以上步骤,对同一试样进行平行试验测定。

E.4.2 仪器参考条件

E.4.2.1 液相色谱参考条件如下:

- a) 色谱柱:SB-AQ 柱(3.5 μm 、2.1 mm $\times$ 50 mm)或等效柱;
- b) 流动相:0.1%甲酸/甲醇,梯度见表 E.1;
- c) 流速:0.3 mL/min;
- d) 柱温:40 $^{\circ}\text{C}$;
- e) 进样量:5 μL 。

表 E.1 流动相梯度洗脱条件

时间/min	0.1%甲酸/%	甲醇/%
0	98	2
2	98	2
2.5	5	95
4	5	95
4.1	98	2
6	98	2

E.4.2.2 质谱/质谱参考条件如下:

- 电离方式:阳离子电喷雾电离源(ESI+);
- 检测方式:多反应离子监测(MRM);
- 锥孔电压:40 V;
- 离子碰撞能量:12 eV;
- 碰撞气:氮气;
- 丙烯酰胺:母离子 m/z 72、子离子 m/z 55、子离子 m/z 44、子离子 m/z 27(在实际检测中可以根据实际情况选择 m/z 44 或 m/z 27 作为定性离子);
- 内标:母离子 m/z 75、子离子 m/z 58;
- 定量离子:丙烯酰胺为 m/z 55,内标为 m/z 58。

E.4.3 标准曲线的绘制

将标准曲线工作溶液(E.2.5e)分别注入液相色谱-质谱/质谱联用仪,测定相应的丙烯酰胺及其内标的峰面积,以各标准曲线工作溶液的丙烯酰胺浓度(ng/mL)为横坐标,以丙烯酰胺(m/z 55)和丙烯酰胺内标(m/z 58)的峰面积比为纵坐标,绘制标准曲线。

E.4.4 试样溶液的测定

将试样溶液注入液相色谱-质谱/质谱联用仪中,测得丙烯酰胺(m/z 55)和丙烯酰胺内标(m/z 58)的峰面积比,根据标准曲线得到待测液中丙烯酰胺的浓度(ng/mL)。

E.4.5 质谱分析

分别将试样和标准曲线工作溶液注入液相色谱-质谱/质谱联用仪中,记录总离子流图和质谱图及丙烯酰胺和内标的峰面积,以保留时间及碎片离子的丰度定性,要求所检测的丙烯酰胺色谱峰信噪比(S/N)大于3,被测试样中目标化合物的保留时间与标准溶液中目标化合物的保留时间一致,同时被测试样中目标化合物的相应监测离子丰度比与标准溶液中目标化合物的色谱峰丰度比一致,允许的偏差见表 E.2。

表 E.2 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 (基线峰的%)	>50%	>20%~50%	>10%~20%	≤10%
允许的相对偏差 (RSD)	±20%	±25%	±30%	±50%

E.4.6 结果计算

E.4.6.1 湿巾样品中丙烯酰胺含量的计算

按式(E.1)计算试样中丙烯酰胺的含量:

$$X = \frac{A \times V \times m_2}{1\,000 \times M \times m_1} \quad \dots\dots\dots (E.1)$$

式中:

- X —— 试样中丙烯酰胺含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A —— 试样中丙烯酰胺(m/z 55)和丙烯酰胺内标(m/z 58)的峰面积比值在标准曲线中对应的丙烯酰胺的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V —— 萃取液的体积,单位为毫升(mL);
- M —— 样品取样量,单位为克(g);
- m_1 —— 6片湿巾试样的总质量,单位为克(g);
- m_2 —— 烘干后6片湿巾试样的总质量,单位为克(g);
- 1 000 —— 单位换算系数。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示,结果保留三位有效数字。

E.4.6.2 其他样品中丙烯酰胺含量的计算

按式(E.2)计算试样中丙烯酰胺的含量:

$$X = \frac{A \times V}{1\,000 \times M} \quad \dots\dots\dots (E.2)$$

式中:

- X —— 试样中丙烯酰胺含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A —— 试样中丙烯酰胺(m/z 55)和丙烯酰胺内标(m/z 58)的峰面积比值在标准曲线中对应的丙烯酰胺的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);
- V —— 萃取液的体积,单位为毫升(mL);
- M —— 样品取样量,单位为克(g);
- 1 000 —— 单位换算系数;

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示。

E.5 精密度

在重复性条件下获得两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

E.6 其他

方法定量限为0.02 mg/kg。

附 录 F
(规范性附录)
邻苯二甲酸酯的测定

F.1 原理

试样经正己烷提取后采用气相色谱-质谱联用仪进行测定。采用特征选择离子监测扫描模式(SIM),以碎片丰度比定性,标准样品定量离子外标法定量。

F.2 试剂和材料

除非另有规定,仅使用色谱纯试剂。

F.2.1 水,GB/T 6682,一级。

F.2.2 正己烷。

F.2.3 有机相微孔滤膜:0.45 μm 。

F.2.4 载气:氮气,纯度为99.999%。

F.2.5 邻苯二甲酸酯标准品:纯度 $>95.0\%$ 。

F.2.6 邻苯二甲酸酯标准储备液(1 000 mg/L):称取上述各标准品(精确至0.1 mg)用正己烷(F.2.2)配制成1 000 mg/L的标准储备液,置于4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存。

F.2.7 标准工作液:DIDP、DINP浓度为2 mg/L~50 mg/L,其他4种邻苯二甲酸酯浓度为0.1 mg/L~10 mg/L,之间至少各含5个标准工作溶液。此系列标准工作液应现用现配。

F.3 仪器

F.3.1 实验室常用玻璃器皿。

F.3.2 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。

F.3.3 分析天平:感量0.1 mg。

F.3.4 超声波发生器。

注:所用刻度玻璃器皿洗净后,用水(F.2.1)淋洗三次,丙酮浸泡1 h,正己烷淋洗,在200 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤2 h,冷却至室温备用。邻苯二甲酸酯是一种常见污染物,建议避免使用任何可能对分析造成污染的塑料仪器。

F.3.5 高速粉碎机:转速8 000 r/min~10 000 r/min。

F.3.6 恒温干燥箱。

F.4 分析步骤

F.4.1 试样处理

F.4.1.1 取样

F.4.1.1.1 对于湿巾样品,为确保取样均匀,分别从两包湿巾的上中下部各取1片,准确称量6片湿巾的总质量 m_1 (精确至0.000 1 g),放置在干净的铝盒或表面皿上,将盛有样品的容器放入能使温度保持在50 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的恒温干燥箱(F.3.6)中烘3 h,记录6张烘干后湿巾的总质量 m_2 (精确至0.000 1 g)。将

烘干后的样品剪成 1 cm×1 cm 左右的小块,混匀。

F.4.1.1.2 对于卫生巾、纸尿裤及用剪刀不易剪碎的样品使用高速粉碎机(F.3.5)粉碎后混匀,粉碎后样品应为絮状或小于 2 mm 的颗粒状;以对于容易剪碎的纸、纸板及制品,将样品剪成 1 cm×1 cm 左右的小块,混匀;最终取样质量不得低于 10 g。

F.4.1.2 提取

准确称取粉碎或剪碎后的试样 1.0 g(取样量应精确至 0.000 1 g)于 50 mL 具塞三角瓶中,加入 20 mL 正己烷,40 ℃超声提取 30 min,用有机相微孔滤膜(F.2.3)过滤后,取滤液进行分析。每个样品取两份试样进行平行测定。

注:若无法获得 1.0 g 试样或已知试样中邻苯二甲酸酯含量特别高时,可适当减少称样量,但最少称样量应不少于 0.1 g。

F.4.2 空白试验

除不加试样外,试验中使用的试剂按 F.4.1 处理,进行 GC-MS 分析。

F.4.3 仪器参考条件

F.4.3.1 气相色谱参考条件如下:

- 色谱柱:HP-5MS 石英毛细管柱[30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm]或相当型号色谱柱;
- 进样口温度:260 ℃;
- 程序升温:初始温度 60 ℃,保持 1 min,以 20 ℃/min 升温至 220 ℃,保持 1 min,再以 5 ℃/min 升温至 250 ℃,保持 1 min,再以 20 ℃/min 升温至 290 ℃保持 7.5 min;
- 载气:氮气,纯度≥99.999%;流速 1 mL/min;
- 进样方式:不分流进样;
- 进样量:1 μL。

F.4.3.2 质谱条件如下:

- 色谱与质谱接口温度:280 ℃;
- 电离方式:电子轰击源(EI);
- 检测方式:全扫描模式(TIC)定性,选择离子监测(SIM)定量;
- 溶剂延迟:7 min。

注:由于测试结果取决于所使用的仪器,因此无法给出分析的通用参数。设定的参数应保证色谱测定被测组分与其他组分能够得到有效的分离,以上参数仅供参考。

F.4.4 定性分析

通过比对试样和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来进行定性分析。在测定条件下,试样待测液和标准品的选择离子色谱峰在相同保留时间处(±0.5%)或±1 min 范围内出现,并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致,其丰度与标准品相比应符合:相对丰度>50%时,允许±10%偏差;相对丰度 20%~50%时,允许±15%偏差;相对丰度 10%~20%时,允许±20%偏差;相对丰度<10%时,允许±50%偏差时,可定性判定样品中是否含有相应的邻苯二甲酸酯。

F.4.5 定量分析

采用外标校准曲线法定量,以各邻苯二甲酸酯的标准溶液浓度为横坐标,各自的定量离子的峰面积为纵坐标,建立标准工作曲线,以试样的峰面积与标准曲线比较定量。

F.5 结果计算

F.5.1 湿巾样品中特定邻苯二甲酸酯含量的计算

样品中特定邻苯二甲酸酯的含量按式(F.1)计算:

$$X = (c - c_0) \times V \times D \times m_2 / (m \times m_1) \dots\dots\dots (F.1)$$

式中:

X ——试样中特定邻苯二甲酸酯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——测得的试样浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c_0 ——测得的空白浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——萃取液的体积,单位为毫升(mL);

m ——萃取用试样质量,单位为克(g);

D ——稀释倍率;

m_1 ——6片湿巾试样的总质量,单位为克(g);

m_2 ——烘干后6片湿巾试样的总质量,单位为克(g)。

F.5.2 其他样品中特定邻苯二甲酸酯含量的计算

样品中特定邻苯二甲酸酯的含量按式(F.2)计算:

$$X = (c - c_0) \times V \times D / m \dots\dots\dots (F.2)$$

式中:

X ——试样中特定邻苯二甲酸酯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——测得的试样浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c_0 ——测得的空白浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——萃取液的体积,单位为毫升(mL);

m ——萃取用试样质量,单位为克(g);

D ——稀释倍率。

以两次测定的平均值作为测试结果。

F.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对值不得超过算术平均值的15%。

F.7 其他

DBP的方法定量限为2.0 mg/kg, DIDP、DINP的方法定量限为50.0 mg/kg, BBP、DEHP、DNOP的方法定量限为5.0 mg/kg。

附 录 G
(规范性附录)
吸收速度的测定

G.1 概述

卫生巾粘贴在吸收速度测试仪的弧形试样座上,标准测试模块置于样品表面吸收区域,自动加液装置将一定体积的标准合成试液加入标准测试模块中,计时器记录卫生巾完全吸收标准合成试液的时间,表示其吸收速度。

G.2 仪器设备与材料

G.2.1 吸收速度测试仪:由标准测试模块、弧形试样座、自动加液装置和自动计时器等组成,各部件具体参数如下:

- a) 标准测试模块:尺寸为 $(76\text{ mm}\pm 1\text{ mm})\times(80\text{ mm}\pm 1\text{ mm})$,质量为 $127.0\text{ g}\pm 2.5\text{ g}$,示意图见图 G.1;
- b) 弧形试样座:长为 $(230\text{ mm}\pm 1\text{ mm})$,宽为 $(80\text{ mm}\pm 1\text{ mm})$,示意图见图 G.1;
- c) 自动加液装置:加液量为 $5.0\text{ mL}\pm 0.1\text{ mL}$,放液速度小于或等于 3 s ;
- d) 自动计时器:分辨力为 0.01 s 。

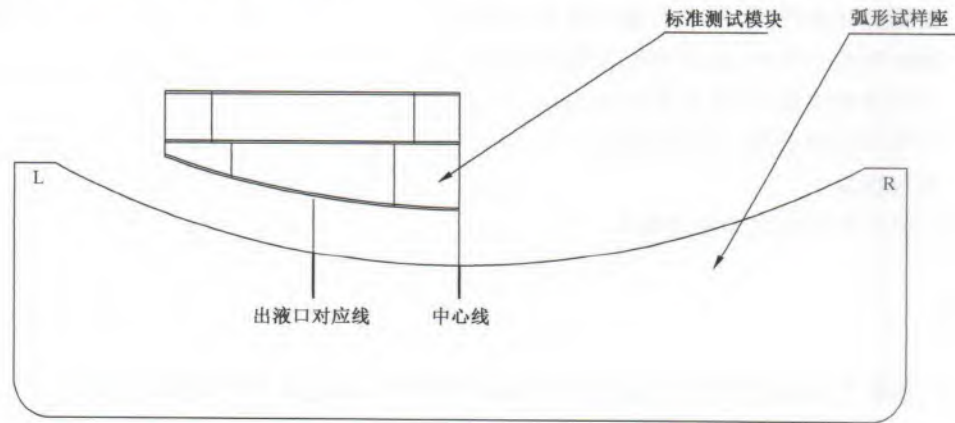


图 G.1

G.2.2 标准合成试液:见 GB/T 8939。

G.2.3 蒸馏水或去离子水。

G.3 试样采取

每个样品取 5 片试样,所取试样至少来自两个销售包装。

附 录 H
(规范性附录)
致癌芳香胺清单

表 H.1 给出了致癌芳香胺清单。

表 H.1 致癌芳香胺清单

序号	化学品名	CAS 编号
1	4-氨基联苯(4-aminobiphenyl)	92-67-1
2	联苯胺(benzidine)	92-87-5
3	4-氯-邻甲苯胺(4-chloro- <i>o</i> -toluidine)	95-69-2
4	2-萘胺(2-naphthylamine)	91-59-8
5	邻氨基偶氮甲苯(<i>o</i> -aminoazotoluene)	97-56-3
6	5-硝基-邻甲苯胺(5-nitro- <i>o</i> -toluidine)	99-55-8
7	对氯苯胺(<i>p</i> -chloroaniline)	106-47-8
8	2,4-二氨基苯甲醚(2,4-diaminoanisole)	615-05-4
9	4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-diaminobiphenylmethane)	101-77-9
10	3,3'-二氯联苯胺(3,3'-dichlorobenzidine)	91-94-1
11	3,3'-二甲氧基联苯胺(3,3'-dimethoxybenzidine)	119-90-4
12	3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-dimethylbenzidine)	119-93-7
13	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenylmethane)	838-88-0
14	2-甲氧基-5-甲基苯胺(<i>p</i> -cresidine)	120-71-8
15	4,4'-亚甲基二-(2-氯苯胺)[4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline)]	101-14-4
16	4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-oxydianiline)	101-80-4
17	4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-thiodianiline)	139-65-1
18	邻甲苯胺(<i>o</i> -toluidine)	95-53-4
19	2,4-二氨基甲苯(2,4-toluyldiamine)	95-80-7
20	2,4,5-三甲基苯胺(2,4,5-trimethylaniline)	137-17-7
21	邻氨基苯甲醚(<i>o</i> -anisidine)	90-04-0
22	4-氨基偶氮苯(4-aminoazobenzene)	60-09-3
23	2,4-二甲基苯胺(2,4-xylidine)	95-68-1
24	2,6-二甲基苯胺(2,6-xylidine)	87-62-7



GB/T 35613—2017

版权专有 侵权必究

*

书号:155066 • 1-59786

定价: 33.00 元