

团体标准

T/CSATC 9—2022

蚕丝绵增重鉴别试验方法
裂解-气相色谱-质谱法

Test method for identification of weight-added
silk floss—Py-GC-MS method

2022-11-18 发布

2022-11-18 实施

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这些专利的责任。

本文件由中国丝绸协会提出。

本文件由中国丝绸协会团体标准化技术委员会(CSATC)归口。

本文件起草单位：上海市质量监督检验技术研究院、浙江丝绸科技有限公司、赛默飞世尔科技(中国)有限公司、浙江生态纺织品禁用染化料检测中心有限公司、苏州市纤维检验院、南宁海关技术中心。

本文件主要起草人：包海峰、赵海浪、陈凤鸣、伍冬平、钟晓呢、裘惠敏、姚惠龙、车金水、孙晨晓、盖国平。

蚕丝绵增重鉴别试验方法 裂解-气相色谱-质谱法

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

本文件给出了采用裂解-气相色谱-质谱仪(Py-GC-MS)鉴别蚕丝绵是否经甲基丙烯酰胺单体增重处理的试验方法。

本文件适用于各类蚕丝绵。

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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 24252—2019 蚕丝被

3 术语和定义

GB/T 24252—2019 界定的下列术语和定义适用于本文件。

3.1

蚕丝绵 silk floss

以蚕茧、茧壳或制丝加工的副产品为原料加工而成网状或絮状产品。

[来源：GB/T 24252—2019, 3.2]

4 原理

采用裂解装置对蚕丝绵进行高温裂解，并将裂解产物采用气相色谱-质谱联用仪进行分析。若裂解产物中检出甲基丙烯酰胺特征单体，可判定蚕丝绵经过甲基丙烯酰胺增重。

5 试剂和材料

5.1 甲基丙烯酰胺标准物质：纯度 $\geq 98.0\%$ （见附录A）。

5.2 聚氯乙烯（PVC）树脂：优等品，平均聚合度 $< 1\ 000$ 。

5.3 四氢呋喃：色谱纯。

5.4 甲基丙烯酰胺标准储备溶液：准确称取甲基丙烯酰胺标准物质（5.1）0.1 g（精确至0.1 mg），置于100 mL容量瓶中，加四氢呋喃（5.3）溶解，定容，配制成浓度为1 000 mg/L的标准储备溶液。

注：甲基丙烯酰胺标准储备溶液可在0℃~4℃冰箱中避光保存，有效期为6个月。

5.5 甲基丙烯酰胺标准工作溶液：吸取一定量的标准储备溶液（5.4），用四氢呋喃（5.3）稀释成浓度为100 μg/mL的标准工作溶液。

注：甲基丙烯酰胺标准工作溶液可在0℃~4℃冰箱中避光保存，有效期为1个月。

5.6 PVC溶液：准确称取PVC树脂（5.2）5.0 g（精确至0.1 mg）置于100 mL容量瓶中，用四氢呋喃（5.3）溶解，定容，配制成浓度为50 000 mg/L的PVC溶液。

注：PVC溶液可在0℃~4℃冰箱中避光保存，有效期为6个月。

5.7 甲基丙烯酰胺参考聚合物：用微量移液针（6.6）分别吸取5 μL的甲基丙烯酰胺标准工作溶液（5.5）和10 μL的PVC溶液（5.6），置于裂解样品杯（6.5）底部，常温下挥发至干，加入适量玻璃棉（6.1），制得绝对含量为500 ng（相对含量1 000 mg/kg）的甲基丙烯酰胺参考聚合物，也可根据需要制备其它合适的浓度。

注：甲基丙烯酰胺参考聚合物应现制现用。

6 仪器和设备

6.1 硅烷化玻璃棉。

6.2 微量取样勺：头部宽度4 mm~6 mm。

6.3 镊子。

6.4 天平：分度值0.01 mg。

6.5 裂解样品杯：硅烷化不锈钢材质，容积80 μL。

6.6 微量移液针：最大量程10 μL。

6.7 容量瓶：10 mL、100 mL。

6.8 裂解-气相色谱-质谱联用仪（Py-GC-MS）：宜使用自动进样器，以保证检验重复性。

7 试样制备

根据GB/T 24252—2019附录A.3.2制备两份试样，并将两份试样制成粒径1 mm以下的碎纤维，每份试样充分混合均匀。

8 试验步骤

8.1 试样处理

用微量取样勺（6.2）或镊子（6.3）取两份混合试样，用天平（6.4）称量（ 0.50 ± 0.10 ）mg，精确至0.01 mg，置于裂解样品杯（6.5）底部。取适量玻璃棉（6.1）放入裂解样品杯（6.5）中，确保样品碎片在测试过程不会溢出，将裂解样品杯（6.5）放入仪器（6.8）进样装置中待测。

8.2 仪器鉴别

参照附录B中仪器条件，依次对甲基丙烯酰胺参考聚合物（5.7）和待测试样（8.1）进行分析，比较待测试样（8.1）和参考聚合物（5.7）中甲基丙烯酰胺色谱峰的保留时间和定性离子对的相对离子丰度。如果待测试样中物质的质量色谱峰保留时间与甲基丙烯酰胺参考聚合物（5.7）的保留时间一致，偏差在±0.5%范围内；并且定性离子对的相对离子丰度与参考聚合物（5.7）中的相对离子丰度比较，偏差不超过表1规定的范围，则试样中可能存在聚甲基丙烯酰胺，需要通过计算待测试样（8.1）中裂解出的甲基丙烯酰胺含量进行进一步确认。

表1 定性确证时相对离子丰度的偏差允许范围

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
偏差允许范围/%	±10	±15	±20	±50

9 结果计算和表述

9.1 结果计算

根据参考聚合物（5.7）和待测试样（8.1）中甲基丙烯酰胺的定量离子响应峰面积，按式（1）计算试样裂解出的甲基丙烯酰胺的含量：

$$w = \frac{A_y \times C_j}{A_j \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

w —试样裂解出的甲基丙烯酰胺含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

A_y —试样中裂解出的甲基丙烯酰胺响应峰面积；

C_j —参考聚合物中甲基丙烯酰胺的绝对含量，单位为纳克（ng）；

A_j —参考聚合物中甲基丙烯酰胺的响应峰面积；

m —试样称样量，单位为毫克（mg）。

计算结果以两份试样的算术平均值表示，如两次结果的绝对差值大于算术平均值的20%，应重新试验。计算结果按GB/T 8170修约至小数点后一位。

9.2 结果表述

若计算结果（高于检出限）显示检出甲基丙烯酰胺，判定试样经甲基丙烯酰胺单体增重处理。

10 检出限

本方法中甲基丙烯酰胺的检出限为 300 mg/kg。

11 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

- a) 本文件的编号；
- b) 试验样品的来源及详细描述；
- d) 增重鉴别结果；
- e) 裂解出的甲基丙烯酰胺含量以及检出限；
- f) 与规定程序的任何差异；
- g) 在试验中观察到的异常现象；
- h) 试验日期。

附录 A
(规范性)
标准物质和监测离子信息

标准物质和监测离子的信息见表 A. 1。

表 A. 1 标准物质和监测离子的信息

化合物名称	CAS编号	监测离子	
		定量离子 m/z	定性离子 m/z
甲基丙烯酰胺	79-39-0	85	41、39、44、69

附录 B

(资料性)

裂解-气相色谱-质谱联用仪检测参数示例

由于测试参数取决于所使用仪器，因此不可能给出裂解-气相色谱-质谱联用仪分析的普遍参数。设定的参数应保证仪器测定时被测组分与其它组分能够得到有效的分离，下列给出的参数证明是可行的。

- a) 裂解炉温：裂解温度为 600 °C，裂解时间为 30 s；
- b) 裂解炉接口温度：300 °C；
- c) 裂解炉加热方式：微炉式；
- d) 进样量：0.50 mg；
- e) 毛细管色谱柱：DB-WAX，30.0 m×0.25 mm×0.25 μm，或其它同类型毛细管柱；
- f) 柱温：初始柱温 40 °C，保持 2 min，以 20 °C/min 升至 250 °C，保持 10 min；
- g) 进样口温度：260 °C；
- h) 色谱质谱接口温度：260 °C；
- i) 离子源温度 230 °C；
- j) 载气：氦气，纯度≥99.999 %；
- k) 流速：1.3 mL/min；
- l) 进样方式：分流进样，分流比 100:1；
- m) 电离方式：EI；
- n) 电离能量：70 eV；
- o) 质谱扫描方式：选择离子监测 (SIM) 模式；
- p) 全扫描质量范围： $m/z=29\sim 250$ ；
- q) 质谱监测离子见附录 A 表 A.1。

在上述参数条件下，甲基丙烯酰胺参考聚合物 (5.7)、未增重桑蚕丝绵、经甲基丙烯酰胺单体增重的桑蚕丝绵的选择离子监测色谱图如图 B.1、B.2 和 B.3 所示。

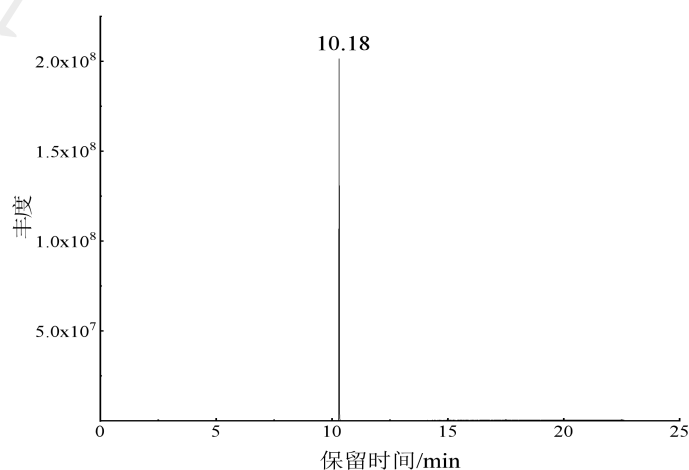


图 B.1 甲基丙烯酰胺参考聚合物的选择离子监测色谱图

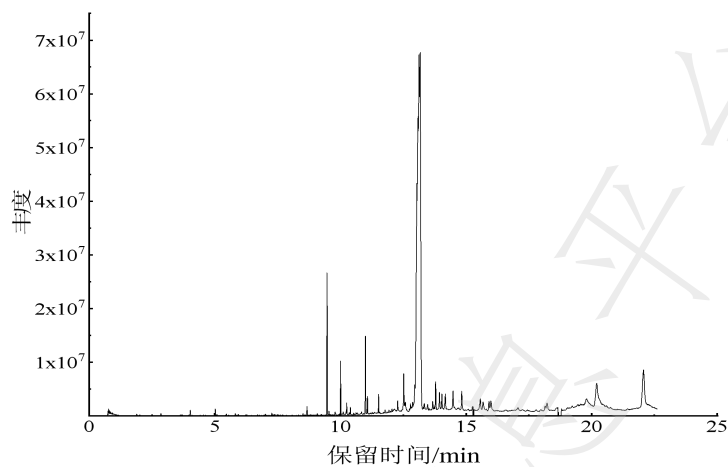


图 B.2 未增重桑蚕丝绵的选择离子监测色谱图

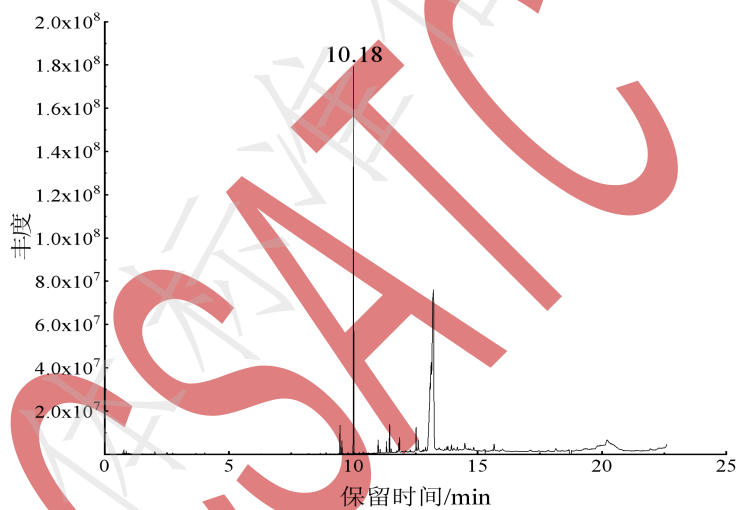


图 B.3 经甲基丙烯酰胺单体增重桑蚕丝绵的选择离子监测色谱图