**《乳胶家纺产品 天然乳胶含量的测定》地方标准编制说明**

**一、目的意义**

当前市场，消费者出于对生活品质和身体健康的关注与重视，使得乳胶家纺产品受到广泛青睐。天然乳胶床垫具有优异的柔软度、弹性、支撑性、透气性，能长期保持睡眠中身体的舒适干爽和矫正不良睡姿，与睡眠者有良好的贴合性，无噪声、无震动，有助于骨骼和肌肉均匀受力；天然乳胶枕给人柔软舒适感，使人体的颈椎不容易受到压迫，有助于消除疲劳，减少颈椎病的产生。同时天然乳胶制品中的橡树蛋白能抑菌抗螨，减少使用者气喘和过敏性鼻炎的发生概率。

乳胶家纺产品中天然乳胶含量不同，其产品质量及性能表现也截然不同。天然乳胶，主要成分是聚异戊二烯，天然乳胶含量低的乳胶制品其弹性、透气性、使用寿命等各方面都比较差。天然乳胶含量低的乳胶制品一般混合有合成乳胶，多数为丁苯橡胶。丁苯橡胶的原料为苯乙烯，一般从石油中提取。因此，天然乳胶含量也决定了乳胶产品价格的高低。目前乳胶家纺产品相关标准中对天然乳胶含量暂无测定方法，因此产品质量无从监管，市场价格混乱，不法分子虚假宣传、牟取暴利、扰乱市场。

乳胶家纺产品在生产过程中都需要加入各种辅助性助剂，同时天然乳胶来源于橡胶树，其除了橡胶烃以外还含有多种生物合成体。由于成分复杂，天然乳胶含量难以通过单一方法进行测定，需要多种分析方法联合测定、综合分析。终上所述，本项目拟通过裂解气相色谱质谱联用仪（PyGCMS）、红外光谱仪（FTIR）、X射线荧光光谱仪（XRF）、热重分析仪（TGA）等综合分析，建立含量测定试验方法，从而规范乳胶家纺产品市场，为市场监管工作提供标准支撑，对生产者和消费者也具有十分重要的现实意义。

**二、任务来源**

根据《省市场监管局关于下达2022年度江苏省地方标准项目计划的通知》（苏市监标﹝2022﹞192号）文件要求，地方标准《家纺乳胶产品 天然乳胶含量的测定》（计序号：138）由江苏省市场监督管理局提出、归口并组织实施。

**三、编制过程**

本标准由江苏省纺织产品质量监督检验研究院牵头起草，主要起草单位：南京海关工业产品检测中心、江苏百年鑫乐纺织科技有限公司、南方寝饰（南通）纺织科技有限公司、常州市苏南床上用品有限公司、江苏雷泰克斯家居科技有限公司。

主要工作过程如下：

2022年7月至2022年12月，计划下达后，通过调研市场及生产企业、咨询专家等，对当前生产技术水平、项目技术难点、标准框架搭建等信息进行充分调研和收集，确定标准主要技术内容为先定性后定量。

2023年1月至2024年4月，从生产企业收集已知大概配比的乳胶枕样品，对样品成分的定性与定量分别进行测试、研究及确认，形成标准征求意见稿。

2024年5月起，在行业内广泛征求意见，发送标准征求意见稿16份，收到回函16份，16份回函均提出建议或意见、共计61条。起草组对61条反馈意见进行分析、汇总，采纳条、不采纳条。

2024年7月起，项目在省局地方标准平台上进行征求意见，截止征求意见阶段结束，未收到新的建议或意见。

2024年9月，完成标准送审稿并向江苏省市场监督管理局提出审定申请。

2024年11月，江苏省市场监督管理局在南京组织召开标准审查会，专家组听取起草组关于标准编制情况的汇报，建议：调整标准名称为《乳胶家纺产品 天然乳胶含量的测定》，同时在原有文本基础上对原理部分进行修改完善，详细描述样品制备过程。修改完善后报批。

**四、主要内容技术指标确立**

本文件规定了采用仪器分析对乳胶家纺产品中天然乳胶进行含量测定的方法。

本文件适用于由天然乳胶或天然乳胶与合成乳胶并用的混合乳胶制作的家纺产品，如乳胶枕、乳胶垫、乳胶被等。本文件不适用天然乳胶含量低于10%的产品。

乳胶制品在无助剂情况下是无法成型的，乳胶在发泡时需要加入辅助性助剂，比如发泡剂、抗氧化剂、促进剂、硫化剂、活化剂和凝胶剂等。因此，本文件的试验原理是：采用裂解气相色谱-质谱联用仪对试样中天然乳胶进行定性分析；采用热重分析仪对索氏提取处理后的试样进行定量分析，并采用X射线荧光光谱仪测定试样中的硫含量，通过计算得到试样中天然乳胶的含量。

**1. 样品信息**

乳胶家纺产品成分复杂、来源多种多样，主体成分可能是天然乳胶、合成乳胶或天然乳胶与合成乳胶的混合物。天然乳胶是一种以顺-1,4-聚异戊二烯为主要成分的天然高分子化合物，其余为水溶性蛋白、游离脂肪酸、脂肪酸酯、糖类等非橡胶烃物质；合成乳胶的主要成分一般为丁苯橡胶，又称聚苯乙烯丁二烯共聚物。乳胶制品在无助剂情况下是无法成型的，乳胶在发泡时需要加入辅助性助剂，比如发泡剂、抗氧化剂、促进剂、硫化剂、活化剂和凝胶剂等。

本项目通过乳胶枕供应商共获取4个乳胶枕样品，已知样品信息如表1所示。

表1 乳胶枕样品主要成分信息

|  |  |
| --- | --- |
| 样品序号 | 样品信息 |
| 1 | 约90%天然乳胶 |
| 2 | 约77%天然乳胶、5%合成乳胶 |
| 3 | 约73%天然乳胶、10%合成乳胶 |
| 4 | 约67%天然乳胶、15%合成乳胶 |

**2 试验验证**

**2.1 天然乳胶成分定性测试与分析**

根据文献参考，乳胶产品经热裂解后，如出现保留时间为1.12 min的异戊二烯单体碎片、保留时间为7.71 min的异戊二烯二聚体碎片，则可判断乳胶测试样品的成分中含有天然乳胶（聚异戊二烯）；出现保留时间为1.01 min的丁二烯单体碎片、保留时间为5.20 min的苯乙烯单体碎片，则可判断测试样品中含有合成乳胶（丁苯乳胶）。异戊二烯、异戊二烯二聚体、丁二烯、苯乙烯的特征离子峰质谱图如图1所示。

|  |  |
| --- | --- |
| 异戊二烯单体 | 异戊二烯二聚体 |
| a) 异戊二烯的特征离子峰质谱 | b) 异戊二烯二聚体的特征离子峰质谱 |
| 丁二烯 | 苯乙烯 |
| c) 丁二烯的特征离子峰质谱 | d) 苯乙烯的特征离子峰质谱 |

图1 乳胶样品热裂解特征离子峰质谱

取4个乳胶枕样品进行热裂解气相色谱质谱测试，测试仪器为GCMS-QP2020NX型热裂解气相色谱-质谱仪（日本岛津公司）；测试条件为：热裂解温度550 ℃，裂解时间0.5 min，保护柱温度280 ℃；气相色谱测试采用Rtx-5MS色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm），进样口温度260 ℃，进样模式分流模式、分流比100，初始温度为40 ℃，保持2 min，以 13 ℃/min的升温速率升温至300 ℃，保持8 min；质谱测试接口温度300 ℃，电离电压70 eV，离子源温度260 ℃，离子扫描模式Scan模式，扫描范围30～500 amu。每个样品进行3次独立的平行试验，测试结果如图2。

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| a) 分析一 | b) 分析二 |
|  |  |
| c) 分析三 | d) 分析组图 |

图2 1号样品裂解色谱图

结合图1、从图2可知，保留时间为1.14 min的异戊二烯单体碎片、保留时间为7.75 min的异戊二烯二聚体碎片，为聚异戊二烯的特征裂解产物。图中未见其它种类橡胶的特征离子峰，据此判断1号样品的胶烃成分为天然乳胶（聚异戊二烯），分析结果与样品成分信息一致。

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| a) 分析一 | b) 分析二 |
|  |  |
| c) 分析三 | d) 分析组图 |

图3 2号样品裂解色谱图

结合图1、从图3可知，保留时间为1.19 min的异戊二烯单体碎片、保留时间为7.79 min的异戊二烯二聚体碎片，判断乳胶测试样品的成分中含有聚异戊二烯（天然）乳胶；保留时间为1.05 min的丁二烯单体碎片、保留时间为5.69 min的苯乙烯单体碎片，判断测试样品中含有丁苯乳胶。据此判断2号样品的胶烃成分为天然乳胶（聚异戊二烯）和合成乳胶（丁苯乳胶）的混合体，分析结果与样品的已知成分信息一致。

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| a) 分析一 | b) 分析二 |
|  |  |
| c) 分析三 | d) 分析组图 |

图4 3号样品裂解色谱图

结合图1、从图4可知，保留时间为1.21 min的异戊二烯单体碎片、保留时间为7.81 min的异戊二烯二聚体碎片，判断测试样品的成分中含有天然乳胶（聚异戊二烯）；保留时间为1.05 min的丁二烯单体碎片、保留时间为5.66 min的苯乙烯单体碎片，判断测试样品中含有合成乳胶（丁苯乳胶）。据此判断3号样品的胶烃成分为天然乳胶（聚异戊二烯）和合成乳胶（丁苯乳胶）的混合体，分析结果与样品的已知成分信息一致。

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| a) 分析一 | b) 分析二 |
|  |  |
| c) 分析三 | d) 分析组图 |

图5 4号样品裂解色谱图

结合图1、从图5可知，保留时间为1.16 min的异戊二烯单体碎片、保留时间为7.78 min的异戊二烯二聚体碎片，判断乳胶测试样品的成分中含有（聚异戊二烯）天然乳胶；保留时间为1.01 min的丁二烯单体碎片、保留时间为5.60 min的苯乙烯单体碎片，判断测试样品中含有合成乳胶（丁苯乳胶），据此判断4号样品的胶烃成分为天然乳胶（聚异戊二烯）和合成乳胶（丁苯乳胶）的混合体，分析结果与样品的已知成分信息一致。因此，热裂解-气相色谱-质谱分析方法可用作乳胶产品定性。

**2.2 天然乳胶成分定量测试与分析**

**2.2.1 索氏提取**

4个乳胶枕样品分别进行索氏提取，对提取前、后的试样分别进行称重，记录质量m0、m1，按照以下公式计算不溶物含量：



式中：

a ——索氏提取后试样的剩余含量，%；

m0 ——索氏提取前试样质量，单位为克（g）；

m1 ——索氏提取后试样质量，单位为克（g）。

4个试样索氏提取后剩余含量见表2。

表2 试样索氏提取后剩余物含量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品序号 | 索氏提取前试样质量/g | 索氏提取后试验质量/g | 剩余物含量/% |
| 1 | 4.767 | 4.535 | 95.15 |
| 2 | 5.308 | 5.116 | 96.37 |
| 3 | 5.069 | 4.879 | 96.24 |
| 4 | 5.092 | 4.911 | 96.45 |

**2.2.2 乳胶含量热重分析**

乳胶产品中各组分的热稳定性和氧化作用存在差异，通过程序升温和改变样品的测试气氛，可分别测定样品中橡胶烃、灰分的质量分数。

对经索氏提取后的剩余物进行热重测试，测试仪器为：DTA8122型热重分析仪（日本理学RIGAKU），测试条件为：氮气气氛，由室温升温至600 ℃，升温速率10 ℃/min，切换空气气氛，继续升温至800 ℃。测试曲线如图14。

|  |  |
| --- | --- |
| 1号样品索氏提取物热重- | 2号样品索氏提取物热重-样品D2- |
| a) 1号样品 | b) 2号样品 |
| 3号样品索氏提取物热重-E1- | 4号样品索氏提取物热重-E2- |
| c) 3号样品 | d) 4号样品 |

图11 乳胶枕样品索氏提取后不溶物热重分析图

经索氏提取后的测试样品TGA测试曲线中，第一步失重为天然乳胶分解失重，第二步失重为丁苯乳胶和部分天然乳胶分解失重，若样品中仅有天然乳胶，则第一、二步合计为天然乳胶分解失重，剩余物质为灰分其含量为b。

通过热重分析，天然聚异戊二烯乳胶的DTG特征峰温出现在375 ℃附近、苯乙烯-丁二烯合成乳胶的DTG特征峰温出现在428 ℃附近。聚异戊二烯和苯乙烯-丁二烯乳胶通过分峰拟合可以计算出天然乳胶或天然乳胶与合成乳胶二者的混合物中天然乳胶占比，若样品只含天然乳胶时，该值为1.00。

4个乳胶样品索氏提取剩余物的含量（a）、索氏提取剩余物经热重测试后剩余含量（b），以及通过分峰拟合计算得到的天然乳胶或天然乳胶与合成乳胶二者的混合物中天然乳胶占比（A天然），见表3。

表3 乳胶样品索氏提取剩余物热重测试数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品序号 | 索氏提取剩余物含量/a | 索氏提取剩余物经热重测试后剩余含量/b | A天然 |
| 1 | 97.48 | 2.52 | 1.00 |
| 2 | 84.06 | 15.94 | 0.94 |
| 3 | 84.04 | 15.96 | 0.88 |
| 4 | 84.74 | 15.26 | 0.81 |

**2.2.3 乳胶样品硫含量X射线荧光光谱分析**

**2.2.3.1 建立X射线荧光光谱分析方法**

（1）制备参考样品

由于橡胶制品目前没有在售的硫含量有证标准物质，所以本项目采用人工配制的方式。通过批量的检测数据发现，各种天然乳胶枕都是胶体添加适量的助剂加工而成，各组分含量（重量比）如下：胶体（天然乳胶或混有合成胶乳）100份，乳化剂0.2~0.4份，稳定剂0.2~0.4份，胶凝剂3~4份，发泡剂2~3份，硫化体系3~4份，防老剂1~1.5份，填料10~20份不等。即绝大部分情况下，橡胶制品中的硫含量范围在2~3%之间，过低的硫含量会使得橡胶硫化效果不好，无法成型，过高的硫含量会导致橡胶硬化，降低橡胶制品的弹性和科加工性。

考虑配比浓度时，硫含量应覆盖一定的范围以满足测试的需求，结合批量检测中实际样品的常见硫含量情况，本文中选择制作六种浓度梯度的参考样品，其硫含量分别为1%、1.5%、2%、2.5%、3%和4%。人工配制参考样品的配料表如表4所示。

表4 参考样品配料表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 配合剂名称 | STD01 | STD02 | STD03 | STD04 | STD05 | STD06 |
| 生胶/g | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| 硫化促进剂TBBS/g | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 |
| 氧化锌/g | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| 硬脂酸/g | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 硫磺/g | 3.15 | 4.75 | 6.33 | 7.96 | 9.61 | 12.97 |
| 硫含量/% | 1.0% | 1.5% | 2.0% | 2.5% | 3.0% | 4.0% |

参照GB/T 13460-2016附录B按照表4制备硫含量不同的参考样品。

（2）X射线荧光光谱测试

将参考样品置于样品盒中放入试样架上，将试样架置于X射线荧光光谱仪操作平台上，按仪器工作条件进行测定。X射线荧光光谱仪工作参数为工作电压为20 kV，工作电流为10 mA。

（3）参考样品均匀性统计方法及结果分析

按照GB/T 15000.3—2008《参考样品工作导则（3）参考样品 定值的一般原则和统计方法》推荐的单因素方差分析法（F法）对样品的均匀性进行检验。

随机选取同一浓度的15个参考样品进行测试，每个参考样品测试3次，测试结果如表5所示。

表5 参考样品均匀性测试结果（‰）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 一次测试 | 二次测试 | 三次测试 |
| 1 | 20.38 | 20.36 | 20.32 |
| 2 | 20.35 | 20.38 | 20.31 |
| 3 | 20.42 | 20.37 | 20.36 |
| 4 | 20.36 | 20.38 | 20.35 |
| 5 | 20.33 | 20.39 | 20.38 |
| 6 | 20.43 | 20.41 | 20.36 |
| 7 | 20.32 | 20.38 | 20.31 |
| 8 | 20.39 | 20.43 | 20.35 |
| 9 | 20.41 | 20.42 | 20.37 |
| 10 | 20.33 | 20.37 | 20.35 |
| 11 | 20.35 | 20.37 | 20.39 |
| 12 | 20.31 | 20.41 | 20.36 |
| 13 | 20.37 | 20.31 | 20.33 |
| 14 | 20.41 | 20.35 | 20.43 |
| 15 | 20.39 | 20.33 | 20.35 |

对表5中的数据进行均匀性统计分析，结果如表6所示。

表6 橡胶参考样品硫含量均匀性测试统计结果

|  |  |
| --- | --- |
| 项目 | S |
| 总平均值（%） | 20.37 |
| S2（%） | 0.03 |
| Fα值（α=0.05） | 2.04 |
| F分布量 | 1.32 |
| 标准偏差SH（%） | 0.0109 |

由表6中样品的均匀性测试统计结果可以看出，参考样品中硫的F分布量小于Fα值（α=0.05）2.04，说明组内和组间无明显差异，样品是均匀的。同时，样品中硫的SH值均远小于S2，说明样品不均匀性带来的标准偏差小于方法测量的标准偏差。即：试验制备的参考样品能够满足均匀性的要求。

（4）参考样品稳定性统计方法及结果分析

按照GB/T 15000.3—2008《参考样品工作导则（3）参考样品 定值的一般原则和统计方法》标准推荐的直线拟合法进行稳定性检验的数据分析。

短期稳定性测试设定5个时间点（第0天、2天、5天、9天、12天），随机选择8个样品进行稳定性测试。短期稳定性测试数据见表7所示。

表7 参考样品硫含量短期稳定性测试结果（‰）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
| 第0天 | 20.35 | 20.31 | 20.38 | 20.35 | 20.31 | 20.36 | 20.33 | 20.41 |
| 20.32 | 20.37 | 20.37 | 20.37 | 20.35 | 20.32 | 20.36 | 20.42 |
| 20.38 | 20.38 | 20.35 | 20.35 | 20.35 | 20.38 | 20.35 | 20.38 |
| 第2天 | 20.37 | 20.33 | 20.33 | 20.39 | 20.39 | 20.39 | 20.39 | 20.35 |
| 20.36 | 20.36 | 20.31 | 20.31 | 20.37 | 20.33 | 20.34 | 20.33 |
| 20.36 | 20.35 | 20.35 | 20.35 | 20.33 | 20.33 | 20.35 | 20.37 |
| 第5天 | 20.39 | 20.33 | 20.33 | 20.35 | 20.35 | 20.38 | 20.36 | 20.38 |
| 20.39 | 20.32 | 20.37 | 20.37 | 20.39 | 20.39 | 20.37 | 20.39 |
| 20.35 | 20.35 | 20.35 | 20.37 | 20.37 | 20.32 | 20.32 | 20.35 |
| 第9天 | 20.33 | 20.38 | 20.34 | 20.34 | 20.32 | 20.42 | 20.34 | 20.39 |
| 20.40 | 20.42 | 20.32 | 20.38 | 20.38 | 20.38 | 20.36 | 20.38 |
| 20.35 | 20.35 | 20.35 | 20.35 | 20.35 | 20.31 | 20.35 | 20.35 |
| 第12天 | 20.38 | 20.32 | 20.34 | 20.32 | 20.41 | 20.41 | 20.33 | 20.38 |
| 20.36 | 20.36 | 20.39 | 20.39 | 20.39 | 20.33 | 20.39 | 20.35 |
| 20.33 | 20.37 | 20.37 | 20.34 | 20.36 | 20.36 | 20.43 | 20.36 |

对表7中的数据进行统计分析，结果如表8所示。

表8 参考样品硫含量短期稳定性测试统计分析结果

|  |  |
| --- | --- |
| 项目 | S |
| 时间节点数n | 5 |
| t0.95,6（95%置信水平的t检验因子） | 3.182 |
| 斜率|b1| | 0.0007 |
| T×s(b1) | 0.0016 |
| 不确定度 | 0.007 |
| 稳定性结论 | |b1|<t×s(b1)稳定 |

从表8可以看出，参考样品中|b1|均远小于t•s(b1)，依此判定其短期稳定性检验结果中未观测到不稳定项，样品的短期稳定性良好。

长期稳定性测试设定8个时间节点（第0、1、2、3、6、9、12、18个月）选择10个样品进行稳定性测试。长期稳定性测试数据见表9所示。

表9 参考样品硫含量长期稳定性测试结果（‰）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# | 9# | 10# |
| 第0月 | 20.39 | 20.36 | 20.45 | 20.35 | 20.36 | 20.32 | 20.35 | 20.32 | 20.37 | 20.37 |
| 20.33 | 20.38 | 20.43 | 20.36 | 20.39 | 20.35 | 20.35 | 20.31 | 20.34 | 20.39 |
| 20.36 | 20.35 | 20.38 | 20.34 | 20.34 | 20.34 | 20.36 | 20.34 | 20.32 | 20.35 |
| 第1月 | 20.32 | 20.36 | 20.41 | 20.36 | 20.36 | 20.36 | 20.36 | 20.35 | 20.35 | 20.32 |
| 20.44 | 20.35 | 20.44 | 20.43 | 20.41 | 20.43 | 20.41 | 20.39 | 20.35 | 20.35 |
| 20.43 | 20.39 | 20.38 | 20.35 | 20.36 | 20.37 | 20.37 | 20.37 | 20.32 | 20.38 |
| 第2月 | 20.41 | 20.38 | 20.40 | 20.33 | 20.33 | 20.33 | 20.39 | 20.32 | 20.36 | 20.31 |
| 20.32 | 20.37 | 20.42 | 20.34 | 20.39 | 20.35 | 20.35 | 20.35 | 20.35 | 20.35 |
| 20.31 | 20.43 | 20.43 | 20.34 | 20.34 | 20.37 | 20.37 | 20.33 | 20.31 | 20.37 |
| 第3月 | 20.38 | 20.45 | 20.41 | 20.35 | 20.32 | 20.32 | 20.32 | 20.31 | 20.31 | 20.31 |
| 20.37 | 20.36 | 20.37 | 20.39 | 20.36 | 20.31 | 20.35 | 20.33 | 20.36 | 20.36 |
| 20.29 | 20.38 | 20.37 | 20.37 | 20.37 | 20.37 | 20.37 | 20.37 | 20.37 | 20.39 |
| 第6月 | 20.34 | 20.39 | 20.33 | 20.28 | 20.31 | 20.33 | 20.39 | 20.31 | 20.32 | 20.32 |
| 20.33 | 20.36 | 20.43 | 20.31 | 20.31 | 20.31 | 20.31 | 20.31 | 20.31 | 20.38 |
| 20.41 | 20.43 | 20.41 | 20.39 | 20.30 | 20.35 | 20.35 | 20.35 | 20.35 | 20.35 |
| 第9月 | 20.38 | 20.31 | 20.37 | 20.36 | 20.36 | 20.36 | 20.32 | 20.36 | 20.33 | 20.37 |
| 20.36 | 20.33 | 20.36 | 20.39 | 20.37 | 20.31 | 20.31 | 20.33 | 20.33 | 20.33 |
| 20.33 | 20.37 | 20.33 | 20.31 | 20.33 | 20.33 | 20.36 | 20.36 | 20.36 | 20.32 |
| 第12月 | 20.36 | 20.41 | 20.33 | 20.36 | 20.36 | 20.37 | 20.37 | 20.37 | 20.34 | 20.34 |
| 20.35 | 20.36 | 20.38 | 20.39 | 20.37 | 20.37 | 20.34 | 20.32 | 20.32 | 20.36 |
| 20.33 | 20.43 | 20.39 | 20.33 | 20.36 | 20.32 | 20.32 | 20.32 | 20.37 | 20.35 |
| 第18月 | 20.37 | 20.36 | 20.37 | 20.35 | 20.35 | 20.38 | 20.35 | 20.39 | 20.32 | 20.33 |
| 20.29 | 20.43 | 20.36 | 20.31 | 20.37 | 20.37 | 20.39 | 20.38 | 20.35 | 20.35 |
| 20.31 | 20.42 | 20.32 | 20.36 | 20.39 | 20.33 | 20.33 | 20.34 | 20.31 | 20.37 |

对表9中的数据进行统计分析，结果如表10所示。

表10 参考样品硫含量长期稳定性测试统计分析结果

|  |  |
| --- | --- |
| 项目 | S |
| 时间节点数n | 8 |
| t0.95,6（95%置信水平的t检验因子） | 2.45 |
| 斜率|b1| | 0.0005 |
| T×s(b1) | 0.0012 |
| 不确定度 | 0.009 |
| 稳定性结论 | |b1|<t×s(b1)稳定 |

由表10可以看出，参考样品中硫元素的|b1|小于t×s(b1)，依此判断未观测到不稳定项，样品的长期稳定性良好。

（5）建立校准曲线

待仪器稳定（开机至少2h以上），选取1%、1.5%、2%、2.5%、3%和4%含量的参考样品，选择QantExpress-GAR、QantExpress-SQ2、QantExpress-SQ3三种漂移校正样品进行仪器的漂移校正。对于校准曲线的测定，仪器稳定且进行漂移校准后，在选定的条件下进行测定，以待测硫元素的含量x与荧光强度y之比绘制出校准曲线。

表11 校准曲线方程、相关系数

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 工作曲线方程 | | 线性范围 | γ2 |
| 1 | y=6.6078x－0.1832 | | 0~4.0% | 0.9995 |
| 2 | y=6.6415x－0.1652 | | 0.9994 |
| 3 | y=6.7321x－0.1921 | | 0.9993 |
| 4 | y=6.5352x－0.2215 | | 0.9992 |
| 5 | y=6.6533x－0.2111 | | 0.9995 |
| 6 | y=6.5212x－0.1131 | | 0.9993 |
| RSD/%（n=6） | | 1.19 | | |

由表11可知：校准曲线的线性相关系数均大于0.999、校准曲线斜率的RSD=1.19%，校准曲线在0~4.0%之间，线性关系良好，可以根据此方程进行定量分析。

（6）方法检出限

由于硫是乳胶成型过程中必不可少的添加剂，因此采用多组平行空白测试求所得结果的均方根RMS，再以2.5倍RMS作为方法检出限的经典方法难于实现。因此本项目中参考理论检出限的计算公式为：

式中，常数n与置信区间相关，本项目中取n=3（置信概率为99.73%），C为测试元素硫的质量分数，S为测试元素硫的仪器灵敏度。

通过计算得到本方法中硫元素的理论检出限（质量分数）为0.006%。

（7）方法精密度与准确度

采用参考样品作为质控样对测试结果进行监测，选取两种浓度的参考样品，分别进行10次平行测定，对测试结果进行统计分析。以元素测定均值与标准偏差2倍之和差确定允许区间，样品多次平行测试结果的平均值与其标准值之间差值均小于本方法的最大允差，如表12所示。结果表明：此方法具有较高的准确度和精密度，测试结果稳定可靠。

表12 方法准确度与精密度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 参考样品编号 | 标准值/% | 测定均值/% | RSD/% |
| 1# | 1.50 | 1.54 | 1.73 |
| 2# | 2.50 | 2.47 | 1.68 |

（8）测试方法比对

分别采用X射线荧光光谱法、能量色散X射线荧光光谱法以及GB/T 41946-2022《橡胶 全硫含量的测定 离子色谱法》对乳胶枕样品进行测试，结果如表13所示。

表13 不同测试方法结果比对

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品序号 | XRF/% | EDX/% | 离子色谱/% | 偏差/% |
| 1 | 1.63 | 1.56 | 1.61 | 2.25 |
| 2 | 1.50 | 1.39 | 1.44 | 3.82 |
| 3 | 1.80 | 1.87 | 1.91 | 2.99 |
| 4 | 1.79 | 1.85 | 1.77 | 2.31 |

结果表明：三种方法的测定结果基本一致；样品的硫含量范围在1.50~1.80%之间。

综上所述，本项目建立的X射线荧光光谱元素分析方法准确度和精密度可靠，检出限低，弥补了现有国标方法中存在的检测过程复杂、耗时较长的不足，同时解决了乳胶基体无在售有证标准物质的困难，充分利用了X射线荧光光谱法快速高效的优势，实现了快速测定的目的，建立了乳胶制品中硫含量X射线荧光光谱元素分析方法。

以上建立的方法作为规范性附录。

**2.2.3.2 硫含量的测定**

根据上述建立的X射线荧光光谱分析方法对乳胶样品中硫含量进行确认及半定量测定。

取4个乳胶枕样品进行X射线荧光光谱测试，测试仪器为：S8 Tiger型X射线荧光光谱仪（德国布鲁克公司），端窗铑靶Ｘ射线光管，最大功率4 kW，最大工作电压60；kV940型离子色谱仪（瑞士万通公司）；样品制备：将样品裁剪成直径约为35mm的圆片状，保持表面洁净平整，放入样品杯中。测试结果见表14。

表14 乳胶样品X射线荧光分析硫含量定量结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 硫含量/c% | 1号样品 | 2号样品 | 3号样品 | 4号样品 |
| S | 2.39 | 1.77 | 1.91 | 1.44 |

**2.2.4 天然乳胶含量的计算**

基于以上测试及分析结果，按照下列公式，计算4个乳胶枕样品中天然乳胶含量，计算结果按GB/T 8170修约至个位数，结果见表15。

*Nl* = *A天然*· *a* ·（1- *b* - *c*）

式中：

*Nl* ——天然乳胶含量，%；

*A天然* ——样品索氏提取后不溶物经TGA测试得到的天然乳胶或天然乳胶与合成乳胶二者的混合物中天然乳胶占比；

*a* ——样品经索氏提取后不溶物的含量，%；

*b*——样品索氏提取后不溶物经热重测试得到的剩余物含量，%；

*c* ——样品X射线荧光光谱测试得到的硫含量，%。

由表15可知，按照本方法计算得到的天然乳胶含量与乳胶枕供应商提供的样品信息中天然乳胶含量二者之间的偏差＜5%，与目前纺织行业对含量允差的要求一致，因此本方法可应用于乳胶家纺产品中天然乳胶含量的测定。

表15 样品中天然乳胶含量测试结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品  序号 | 索氏提取剩余物含量/a | 索氏提取剩余物热重测试后剩余物含量/b | 硫含量/c | A天然 | 天然乳胶含量/% | 含量偏差/% |
| 1 | 95.15 | 2.52 | 1.63 | 1 | 91 | 1.1 |
| 2 | 96.37 | 15.94 | 1.50 | 0.94 | 75 | 2.6 |
| 3 | 96.24 | 15.96 | 1.80 | 0.88 | 70 | 4.1 |
| 4 | 96.45 | 15.26 | 1.79 | 0.81 | 65 | 3.0 |

**2.3 方法验证**

乳胶含量测试方法建立后，起草组又搜集了6个已知乳胶含量的乳胶样品，对其中的天然乳胶含量进行测定，对方法进行验证，结果如表16所示。

表16 验证数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品序号 | 天然乳胶设计值/% | 天然乳胶实测值/% | 含量偏差/% |
| 1 | 95 | 93 | 2.1 |
| 2 | 75 | 74 | 1.3 |
| 3 | 90 | 87 | 3.3 |
| 4 | 80 | 78 | 2.5 |
| 5 | 65 | 62 | 4.6 |
| 6 | 80 | 81 | 1.2 |

除此之外，起草组邀请2家检测机构对该方法进行验证，验证报告见附件。

**五、重大分歧意见的处理过程和依据**

本文件在制定过程中采用发出书面征求意见稿的形式进行意见征集，对收集到的意见进行归纳整理，未出现重大意见分歧，对于其他意见分别作了处理。

**六、与相关法律法规和国家标准的关系**

《乳胶家纺产品 天然乳胶含量的测定》地方标准的编制遵循规范性、一致性和可操作性的原则。标准内容与现行法律、法规和强制性国家标准要求一致，不存在违背的情况。

**七、实施推广建议**

本次制定的《乳胶家纺产品 天然乳胶含量的测定》地方标准，具有较强的可行性和可操作性，建议由相关部门组织宣贯、培训，可在国内外有关期刊、杂志、报纸上作专题介绍和宣传；特别是针对相关产品生产企业和检测机构做好标准的宣贯和咨询解答工作，使相关单位尽快熟悉、掌握和应用本文件。

**八、起草单位和起草人员信息及分工**

本文件起草单位为江苏省纺织产品质量监督检验研究院、南京海关工业产品检测中心、江苏百年鑫乐纺织科技有限公司、南方寝饰（南通）纺织科技有限公司、常州市苏南床上用品有限公司、江苏雷泰克斯家居科技有限公司、苏州市纤维检验院。

主要起草人及其所做的工作如下：

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 人员 | 工作内容 | 单位 |
| 张越 | 标准起草负责人，组织标准起草工作，总体负责标准编制。负责发放征求意见稿，收集、汇总反馈意见；标准审查、报批工作。 | 江苏省纺织产品质量监督检验研究院 |
| 张彰 | 协助讨论标准编写思路，确定标准框架。负责部分试验验证。 | 南京海关工业产品检测中心 |
| 张彤 | 组织推进标准进度，负责协调标准制定过程中所需资源。 | 江苏省纺织产品质量监督检验研究院 |
| 刘明 | 负责收集相关标准、法律法规及行业现状，提出修改意见。 | 江苏百年鑫乐纺织科技有限公司 |
| 蔡钟雷 | 负责收集相关标准、法律法规及行业现状，提出修改意见。 | 南方寝饰（南通）纺织科技有限公司 |
| 扬小全 | 负责收集相关标准、法律法规及行业现状，提出修改意见。 | 常州市苏南床上用品有限公司 |
| 扬成 | 负责收集相关标准、法律法规及行业现状，提出修改意见。 | 江苏雷泰克斯家居科技有限公司 |
| 王海娟 | 负责收集相关标准、法律法规及行业现状，提出修改意见。 | 苏州市纤维检验院 |

《乳胶家纺产品 天然乳胶含量的测定》地方标准起草组

2024年11月