

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 2 月 13 日 (13.02.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/029211 A1

(51) 国际专利分类号:
G01N 30/02 (2006.01) **G01N 30/06** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/099732

(22) 国际申请日: 2018 年 8 月 9 日 (09.08.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 南通纺织丝绸产业技术研究院 (NANTONG TEXTILE & SILK INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) [CN/CN]; 中国江苏省南通市通州区新世纪大道 266 号江海智汇园 D1 号楼 1, Jiangsu 226300 (CN)。苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号 1, Jiangsu 215137 (CN)。

(72) 发明人: 张珏 (ZHANG, Jue); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号 1, Jiangsu 215137 (CN)。杭志伟 (HANG, Zhiwei); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号 1, Jiangsu 215137 (CN)。薛正元 (XUE, Zhengyuan); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号 1, Jiangsu 215137 (CN)。朱亚伟

(ZHU, Yawei); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号 1, Jiangsu 215137 (CN)。

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司 (SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市姑苏区干将西路 93 号 5 楼陶海锋, Jiangsu 215002 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: INSTRUMENT DETECTION METHOD FOR ODOROUS SUBSTANCE IN MULBERRY SILK FLOSS PRODUCT

(54) 发明名称: 一种桑蚕丝绵制品中异味物质的仪器检测方法

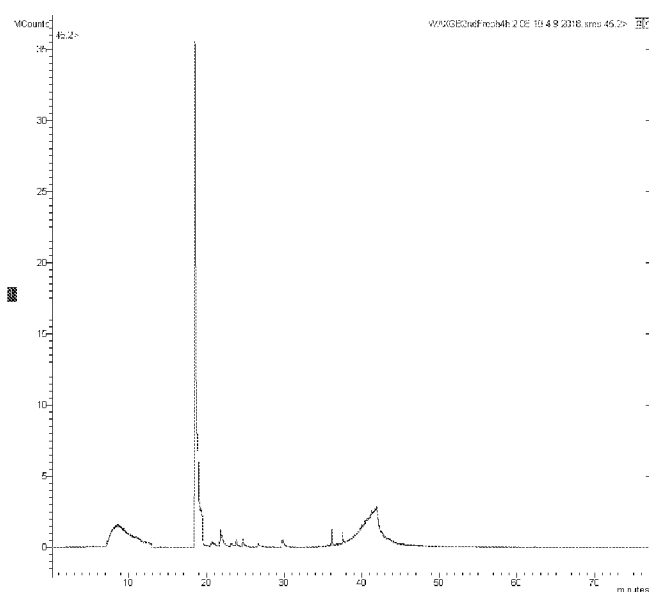


图 1

(57) Abstract: An instrument detection method for an odorous substance in a mulberry silk floss product. The method comprises finding an odor source chromatographic peak of the mulberry silk floss product by using SPME-GC/MS, revealing a corresponding relationship between the odor source chromatographic peak and a specific chemical substance, and giving a detection scheme. The present invention has the advantages such as accurate quantification, good repeatability, high recovery rate of odorous substances, easy operations, reduced labor intensity of personnel, and low dependence on subjective determination of professionals.

(57) 摘要: 一种桑蚕丝绵制品中异味物质的仪器检测方法, 其利用 SPME-GC/MS 找到桑蚕丝绵制品的异味源色谱峰, 指出异味源色谱峰与具体化学物质的对应关系, 并给出检测方案。具有定量精准、重复性好, 异味物质回收率高、操作简便、人员劳动强度降低、对专业人员主观判断依赖度低等优点。

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种桑蚕丝绵制品中异味物质的仪器检测方法

技术领域

[0001] 本发明属于蚕丝检测技术领域，具体涉及一种桑蚕丝绵制品中异味物质的仪器检测方法。

背景技术

[0002] 蚕茧缂丝过程中由于现有技术无法完全去除蛹油，残留的蛹油氧化变性，最终的丝织品有可能产生一股特殊的、难以言表的难闻气味，导致丝织品的品质下降，价值损失较大。

[0003] 针对纺织品的异味，我国目前有以下标准，包括GB18401-2010《国家纺织产品基本安全技术规范》、GB/T28024-2011《絮用纤维制品通用技术要求》、GB/T18885-2009《生态纺织品技术要求》和FZ/T20027-2014《羊绒制品异味测定方法》等。这些标准中规定了异味的种类，包括霉味、高沸程石油味（汽油味、煤油味、柴油味等）、鱼腥味、芳香烃味、动物纤维膻味臊味等。目前对于异味检测主要以专业人员在特定环境、按要求以人工嗅闻的方法进行。国家推荐标准GB/T24281-2009《纺织品 有机挥发物的测定 气相色谱-质谱法》提出了一种用仪器代替人工检测纺织品有机挥发物的测定方法，测定纺织品中31种挥发物质。

[0004] 现有人工嗅闻的方法存在着人员要求高、人为因素影响大、对检测人员身体健康不利等因素。异味检验问题主要是人员、物品和环境随时都在变化，导致结果差异较大。以环境和人员因素而言，标准对实验室的设备和材料、检测环境、试样准备、检验程序等都做了详尽的要求，尤其对检测人员要求包括身体健康，嗅觉正常，不吸烟，不酗酒；检测当天不使用带气味化妆品或护肤品，检测前洗手并用清水漱口去除口腔气味，并且规定了进入检测环境内需要进行2~3次深呼吸，然后静待10秒以适应检测环境等，还对检测人员的嗅觉校准提出了要求，规定长期从事该项目检测的试验人员一个月进行一次嗅觉校准，发生疾病或长期未从事该项目检测时应缩短校准时间等。人员对异味种类的理解、熟

悉程度以及个体的因素（身体健康状况、情绪、状态等），对检验结果均会产生较大的影响。对待测样品而言，由于异味是纤维制品，在不同温度、不同保存条件和不同的时间节点，挥发出来的异味严重程度也不同。最后由于异味可能存在毒性和致病性，长期从事该工作对检测人员的健康造成潜在危险。推荐标准GB/T24281只是对已知的31种易挥发化学物质进行了明确规定，31种易挥发化学物质是已知的有毒有害气体，没有涉及易挥发物质与感官气味的联系，更没有涉及丝织品中特殊的难闻气味，没有对异味源的具体物质进行分析和检测。

发明概述

技术问题

[0005] 本发明公开了一种桑蚕丝绵制品中异味物质的仪器检测方法，用仪器代替人工检测丝织物的异味，极大地提高了检测结果的科学性、准确性、重复性和检测下限，降低了人员工作强度，提升了检测精确度。由于异味是残留蛹油氧化的产物，在人工嗅闻条件下尚不能鉴别出残留蛹油的初期，通过适当的前处理方法加速蛹油氧化，使用高灵敏度的仪器能够识别出残留蛹油，能够起到预警丝织品异味的作用，将检测步骤从成品提前到原料，起到防止异味产生的商品价值损失的作用。

问题的解决方案

技术解决方案

[0006] 本发明采用如下技术方案：

[0007] 一种桑蚕丝绵制品中异味物质的仪器检测方法，包括以下步骤：

[0008] （1）将待检测桑蚕丝绵制品经过水浸泡、离心脱水后于40℃放置220～250分钟，然后放入顶空进样瓶，得到待检测样瓶；

[0009] （2）将无污染桑蚕丝绵制品在沸水中煮沸30min，于120℃干燥20min，然后置于甲醇中超声萃取30min，空气中晾干后于120℃干燥20min，最后经过水浸泡、离心脱水后于40℃放置220～250分钟，然后放入顶空进样瓶，得到空白样瓶；

[0010] （3）分别以空白样瓶、待检测样瓶为进样瓶，使用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法，测得空白样色谱图、待检测样色谱图；

- [0011] (4) 比对空白样色谱图、待检测样色谱图,对出现差异的色谱峰进行NIST谱库检索,定性识别出异味物质质谱图、保留时间及其响应值,通过谱图筛查,识别出异味物质为1,2-二甲基肼(CAS No: 540-73-8)。
- [0012] 本发明还公开了一种桑蚕丝绵制品中异味物质的仪器定量检测方法,包括以下步骤:
- [0013] (1) 将待检测桑蚕丝绵制品经过水浸泡、离心脱水后于40°C放置220~250分钟后,然后放入顶空进样瓶,得到待检测样瓶;
- [0014] (2) 以待测样品瓶为进样瓶,使用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法,测得待测样品的色谱图,根据质谱响应值-浓度标准工作曲线,计算得到1,2-二甲基肼的含量,完成桑蚕丝绵制品中异味物质的定量检测。
- [0015] 本发明首次公开了桑蚕丝绵制品中异味物质的仪器检测方法,测试出异味物质成份为1,2-二甲基肼,不属于现有标准中涉及的31种易挥发性化学物质;然后将待检测样品的质谱响应值带入异味物质质谱响应值-浓度标准曲线,可精确检测待检测样品中异味物质的浓度,取得了客观、公正、准确的定量结果。
- [0016] 本发明中,质谱响应值-浓度标准工作曲线的制备方法如下:
- [0017] (1) 将无污染桑蚕丝绵制品在沸水中煮沸30min,于120°C干燥20min,然后置于甲醇中超声萃取30min,空气中晾干后于120°C干燥20min;再经过水浸泡、离心脱水后于40°C放置220~250分钟,然后放入顶空进样瓶,得到空白样瓶;
- [0018] (2) 用甲醇将1,2-二甲基肼(CAS No: 540-73-8)标准品稀释,得到不同浓度的标准工作溶液;将不同浓度的标准工作溶液以相同的体积分别加入空白样瓶中,得到标准工作溶液样品瓶;
- [0019] (3) 分别以空白样瓶、标准工作溶液样品瓶为进样瓶,使用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法,测得空白样色谱图、标准工作曲线色谱图,根据1,2-二甲基肼的质谱图、保留时间及其响应值,得到质谱响应值-浓度标准工作曲线;即质谱响应值与浓度之间的标准曲线。
- [0020] 比如,无污染桑蚕丝绵制品的质量为0.50g;标准工作溶液浓度为10 μ g/mL、50 μ g/mL、200 μ g/mL、500 μ g/mL、1000 μ g/mL;每个空白样瓶中使用微量注射器分别注入5 μ L的标准工作溶液,使得标准工作溶液样品瓶中1,2-二甲基肼的浓度分

别为0.1mg/kg、0.5mg/kg、2mg/kg、5mg/kg、10mg/kg。

[0021] 本发明中，步骤（1）中，40℃放置240分钟，水浸泡时间为30分钟，离心脱水条件为10000rpm脱水5分钟。

[0022] 本发明中，步骤（2）中，40℃放置240分钟；水浸泡时间为30分钟，离心脱水条件为10000rpm脱水5分钟。

[0023] 本发明中，步骤（3）中，顶空固相微萃取的条件为，吸附加热温度80℃，吸附时间40min，解吸温度200℃，解吸时间10min；

[0024] 气相色谱-质谱的条件为：

[0025] 毛细管色谱柱：DB-WAX 30m×0.25mm×0.5μm；

[0026] 载气为高纯氦气，恒流流速为1mL/min；

[0027] 进样口温度为200℃，不分流进样；

[0028] 程序升温：初温50℃，保持3min，以5.0℃/min升至120℃，保持15min，以10.0℃/min升至200℃，保持2min；

[0029] 离子源温度为230℃，传输线温度为250℃；

[0030] 质谱全扫描范围是45amu~300amu，结合SIM扫描45.2amu、59.0amu等单离子。

[0031] 优选的，待检测桑蚕丝绵制品为0.5g，无污染桑蚕丝绵制品为0.5g。

发明的有益效果

有益效果

[0032] 现有的纺织品异味检测方法主要是嗅闻检测法，一次检测需要召集3~6名专业人员，对检测场地设备、人员要求、检测程序是否规范等有繁琐的要求，即使一切符合标准要求，由于人员的主观敏感性不同，得到的检测结果也有差异。

机器检测法只涉及了易挥发性化学物质31种，不涉及丝织物的特殊难闻气味。

根据该方法，其参数设置无法得到本实验中的检测色谱峰。本发明公开的桑蚕丝绵制品中异味物质的仪器检测方法特征在于，利用SPME-GC/MS找到了桑蚕丝绵制品的异味源色谱峰，揭示了异味与具体化学物质的对应关系，并给出了检测方案。与现有技术相比，本发明具有定量精准、重复性好，异味物质回收率高、操作简便、人员劳动强度降低、对专业人员主观判断依赖度低等优点。

[0033] 本发明建立了一种新的桑蚕丝绵制品中异味物质的仪器检测方法，可以定性、

定量测定桑蚕丝绵制品中异味物质1,2-二甲基肼；本发明方法可通过桑蚕丝绵制品中异味物质检测快速显示桑蚕丝绵制品中异味物质； 本发明方法直接称取少量的制品放入顶空瓶密封即可分析，操作很方便，不需要进行研磨粉碎等前处理，与其他方法相比可更好地保持样品本身形态特征，不会产生像其他方法前处理过程对目标物造成的损失，提高分析的灵敏度，并大大降低了氧化变性处理所需耗费的时间； 本发明使用固相微萃取SPME自动进样针，对异味物质有较好的吸附富集，不需要对目标物完全萃取、更不需要有机溶剂萃取进样，在本发明操作条件下，如萃取时间和温度、解吸时间和温度，可以准确有效的获取异味物质。。

对附图的简要说明

附图说明

- [0034] 图1为异味物质1,2-二甲基肼的色谱图；
- [0035] 图2为空白样的色谱图；
- [0036] 图3为对比例一的样品色谱图；
- [0037] 图4为质谱响应值与浓度之间的标准曲线图；
- [0038] 图5为现有方法检测桑蚕丝样品的色谱图；
- [0039] 图6为现有升温程序检测桑蚕丝样品的色谱图。

发明实施例

本发明的实施方式

- [0040] 本实施例中，顶空固相微萃取的条件为，吸附加热温度80℃，吸附时间40min，解吸温度200℃，解吸时间10min；
- [0041] 气相色谱-质谱的条件为：
- [0042] 毛细管色谱柱：DB-WAX 30m×0.25mm×0.5μm；
- [0043] 载气为高纯氦气，恒流流速为1mL/min；
- [0044] 进样口温度为200℃，不分流进样；
- [0045] 程序升温：初温50℃，保持3min，以5.0℃/min升至120℃，保持15min，以10.0℃/min升至200℃，保持2min；
- [0046] 离子源温度为230℃，传输线温度为250℃；

- [0047] 45amu~300amu全扫描结合45.2amu、59amu单离子扫描。
- [0048] 本发明修改上述条件作为对比例。
- [0049] 实施例一
- [0050] 一种桑蚕丝绵制品中异味物质的仪器检测方法，包括以下步骤：
- [0051] (1) 将0.5g待检测桑蚕丝绵制品经过水浸泡30分钟、10000rpm离心脱水5分钟后放入敞口烧杯，于40℃放置4小时，然后移入顶空进样瓶，得到待检测样瓶；
- [0052] (2) 将0.5g无污染桑蚕丝绵在沸水中煮沸30min，于120℃干燥20min，然后置于甲醇中超声萃取30min，空气中晾干后于120℃干燥20min，经过水浸泡30分钟、10000rpm离心脱水5分钟后放入敞口烧杯，于40℃放置4小时，然后移入顶空进样瓶，得到空白样瓶；
- [0053] (3) 依次以空瓶、空白样瓶、待检测样瓶为进样瓶，使用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法，测得空白样色谱图、待检测样色谱图，空瓶用来校准；
- [0054] (4) 比对空白样色谱图、待检测样色谱图，得到异味物质质谱图、保留时间及其响应值，对照现有谱库，识别出异味物质为1,2-二甲基肼（CAS No: 540-73-8），见图1，为异味物质1,2-二甲基肼的色谱图，保留时间为19.6min，图2为空白样图谱。
- [0055] 对比例一
- [0056] 一种桑蚕丝绵制品中异味物质的仪器检测方法，包括以下步骤：
- [0057] (1) 将0.5g待检测桑蚕丝绵制品（实施例一）经过水浸泡30分钟、10000rpm离心脱水5分钟后放入敞口烧杯，于40℃放置2小时，然后移入顶空进样瓶，得到待检测样瓶；
- [0058] (2) 将0.5g无污染桑蚕丝绵在沸水中煮沸30min，于120℃干燥20min，然后置于甲醇中超声萃取30min，空气中晾干后于120℃干燥20min，经过水浸泡30分钟、10000rpm离心脱水5分钟后放入敞口烧杯，于40℃放置2小时，然后移入顶空进样瓶，得到空白样瓶；
- [0059] (3) 依次以空瓶、空白样瓶、待检测样瓶为进样瓶，使用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法，测得空白样色谱图、待检测样色谱图，空瓶用来校准；
- [0060] (4) 比对空白样色谱图、待检测样色谱图，无法得到异味物质质谱图、保留

时间及其响应值，见图3。

[0061] 实施例二

[0062] (1) 将五个0.50g无污染桑蚕丝绵制品在沸水中煮沸30min，于120℃干燥20min，然后置于甲醇中超声萃取30min，空气中晾干后于120℃干燥20min；再经过水浸泡、离心脱水后于40℃放置240分钟，然后分别放入顶空进样瓶，得到五个空白样瓶；

[0063] (2) 用甲醇将1,2-二甲基胍（CAS No: 540-73-8）标准品稀释，得到不同浓度的标准工作溶液，为10μg/mL、50μg/mL、200μg/mL、500μg/mL、1000μg/mL；每个空白样瓶中使用微量注射器分别注入5μL的标准工作溶液，得到标准工作溶液样品瓶，标准工作溶液样品瓶中1,2-二甲基胍的浓度分别为0.1mg/kg、0.5mg/kg、2mg/kg、5mg/kg、10mg/kg；

[0064] (3) 依次以空瓶、空白样瓶、标准工作溶液样品瓶为进样瓶，使用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法，测得空白样色谱图、标准工作曲线色谱图，根据1,2-二甲基胍的质谱图、保留时间及其响应值，得到质谱响应值-浓度标准工作曲线；即质谱响应值与浓度之间的标准曲线，见图4，可以看到线性关系为0.97，表明SPME的萃取和解吸能力较好。

[0065] 实施例三

[0066] 根据实施例二的方法，制备标准工作溶液样品瓶，其中1,2-二甲基胍的浓度分别为1mg/kg、5 mg/kg和50mg/kg。

[0067] 依次以空瓶、空白样瓶、标准工作溶液样品瓶为进样瓶，使用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法，测得空白样色谱图、标准工作曲线色谱图，根据1,2-二甲基胍的质谱图、保留时间及其响应值，得到质谱响应值，每样测定6次，然后计算平均回收率和相对标准偏差，带入质谱响应值-浓度标准工作曲线，得到1,2-二甲基胍的检测浓度，结果参见表1，所有添加水平的6份平行样回收率良好，标准偏差在4.4~5.8之间。

[0068] 表1 平均回收率和标准偏差

[]

样品	添加水平 /mg/kg	测定值/mg/kg						平均回收率/%	RSD/%
		1	2	3	4	5	6		
桑蚕丝	1	0.78	0.81	0.83	0.76	0.85	0.84	81.2	4.4
	5	4.56	4.26	4.85	5.27	5.53	5.27	99.2	4.8
	50	51.2	52.3	52.0	50.9	52.0	52.2	103.5	5.8

[0069] 本发明方法区别于GB/T 24281的特点在于，GB/T 24281采用了低极性色谱柱DB-1，本发明采用高极性柱DB-WAX；国标GB/T 24281的取样模式为面积100cm²，本发明采用重量模式；国标GB/T 24281采用的SPME萃取头与本实验不一致；国标的样品前处理方式与本发明不一致，国标是直接进样，本发明需要进行适当前处理。相同样品，采用国标的方法取得的色谱图如图5所示，从图中可以看到，无法得到异味源的有效色谱峰。以现有程序升温条件一样无法检测出异味物质，比如采用“初温60℃，保持1min，以10℃/min升至100℃，再以40.0℃/min升至260℃，保持5min”的工艺，其余与实施例一相同，得到的谱图如图6。

[0070] 本发明首次针对异味物质1,2-二甲基肼公开了一种仪器检测方法，这与现有31种易挥发有机物不同，并且用机器代替人工检测丝织物的异味，极大地提高了检测结果的科学性、准确性、重复性和检测低限，降低了人员工作强度，提升了检测效果。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种桑蚕丝绵制品中异味物质的仪器检测方法，包括以下步骤：
- (1) 将待检测桑蚕丝绵制品经过水浸泡、离心脱水后于40℃放置220～250分钟，然后放入顶空进样瓶，得到待检测样瓶；
 - (2) 将无污染桑蚕丝绵制品在沸水中煮沸30min，于120℃干燥20min，然后置于甲醇中超声萃取30min，空气中晾干后于120℃干燥20min，最后经过水浸泡、离心脱水后于40℃放置220～250分钟，然后放入顶空进样瓶，得到空白样瓶；
 - (3) 分别以空白样瓶、待检测样瓶为进样瓶，使用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法，测得空白样色谱图、待检测样色谱图；
 - (4) 比对空白样色谱图、待检测样色谱图，对出现差异的色谱峰进行NIST谱库检索，定性识别出异味物质质谱图、保留时间及其响应值，通过谱图筛查，识别出异味物质为1,2-二甲基肼。
- [权利要求 2] 一种桑蚕丝绵制品中异味物质的仪器定量检测方法，包括以下步骤：
- (1) 将待检测桑蚕丝绵制品经过水浸泡、离心脱水后于40℃放置220～250分钟后，然后放入顶空进样瓶，得到待检测样瓶；
 - (2) 以待测样品瓶为进样瓶，使用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法，测得待测样品的色谱图，根据质谱响应值-浓度标准工作曲线，计算得到1,2-二甲基肼的含量，完成桑蚕丝绵制品中异味物质的定量检测。
- [权利要求 3] 根据权利要求1或者2所述的检测方法，其特征在于，步骤（1）中，40℃放置240分钟，水浸泡时间为30分钟，离心脱水条件为10000rpm脱水5分钟；待检测桑蚕丝绵制品为0.5g。
- [权利要求 4] 根据权利要求1或者2所述的检测方法，其特征在于，顶空固相微萃取的条件为，吸附加热温度80℃，吸附时间40min，解吸温度200℃，解吸时间10min；
- 气相色谱-质谱的条件为：
- 毛细管色谱柱：DB-WAX 30m×0.25mm×0.5μm；

载气为高纯氮气，恒流流速为1mL/min；

进样口温度为200°C，不分流进样；

程序升温：初温50°C，保持3min，以5.0°C/min升至120°C，保持15min，以10.0°C/min升至200°C，保持2min；

离子源温度为230°C，传输线温度为250°C；

质谱全扫描范围是45amu~300amu，结合SIM扫描45.2amu、59.0amu等单离子。

[权利要求 5] 根据权利要求1所述的检测方法，其特征在于，步骤（2）中，40°C放置240分钟；水浸泡时间为30分钟，离心脱水条件为10000rpm脱水5分钟。

[权利要求 6] 根据权利要求1所述的检测方法，其特征在于，无污染桑蚕丝绵制品为0.5g。

[权利要求 7] 根据权利要求2所述的检测方法，其特征在于，质谱响应值-浓度标准工作曲线的制备方法如下：

（1）将无污染桑蚕丝绵制品在沸水中煮沸30min，于120°C干燥20min，然后置于甲醇中超声萃取30min，空气中晾干后于120°C干燥20min；再经过水浸泡、离心脱水后于40°C放置220~250分钟，然后放入顶空进样瓶，得到空白样瓶；

（2）用甲醇将1,2-二甲基肼标准品稀释，得到不同浓度的标准工作溶液；将不同浓度的标准工作溶液以相同的体积分别加入空白样瓶中，得到标准工作溶液样品瓶；

（3）分别以空白样瓶、标准工作溶液样品瓶为进样瓶，使用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法，测得空白样色谱图、标准工作曲线色谱图，根据1,2-二甲基肼的质谱图、保留时间及其响应值，得到质谱响应值-浓度标准工作曲线；即质谱响应值与浓度之间的标准曲线。

[权利要求 8] 根据权利要求7所述的检测方法，其特征在于，无污染桑蚕丝绵制品为0.5g；标准工作溶液浓度为10μg/mL、50μg/mL、200μg/mL、500μg/mL、1000μg/mL；标准工作溶液样品瓶中1,2-二甲基肼的浓度分别为

0.1mg/kg、0.5mg/kg、2mg/kg、5mg/kg、10mg/kg。

- [权利要求 9] 根据权利要求7所述的检测方法，其特征在于，顶空固相微萃取的条件为，吸附加热温度80°C，吸附时间40min，解吸温度200°C，解吸时间10min；
- 气相色谱-质谱的条件为：
- 毛细管色谱柱：DB-WAX 30m×0.25mm×0.5μm；
- 载气为高纯氮气，恒流流速为1mL/min；
- 进样口温度为200°C，不分流进样；
- 程序升温：初温50°C，保持3min，以5.0°C/min升至120°C，保持15min，以10.0°C/min升至200°C，保持2min；
- 离子源温度为230°C，传输线温度为250°C；
- 质谱全扫描范围是45amu~300amu，结合SIM扫描45.2amu、59.0amu等单离子。

- [权利要求 10] 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱设备在桑蚕丝绵制品中异味物质的仪器检测中的应用。

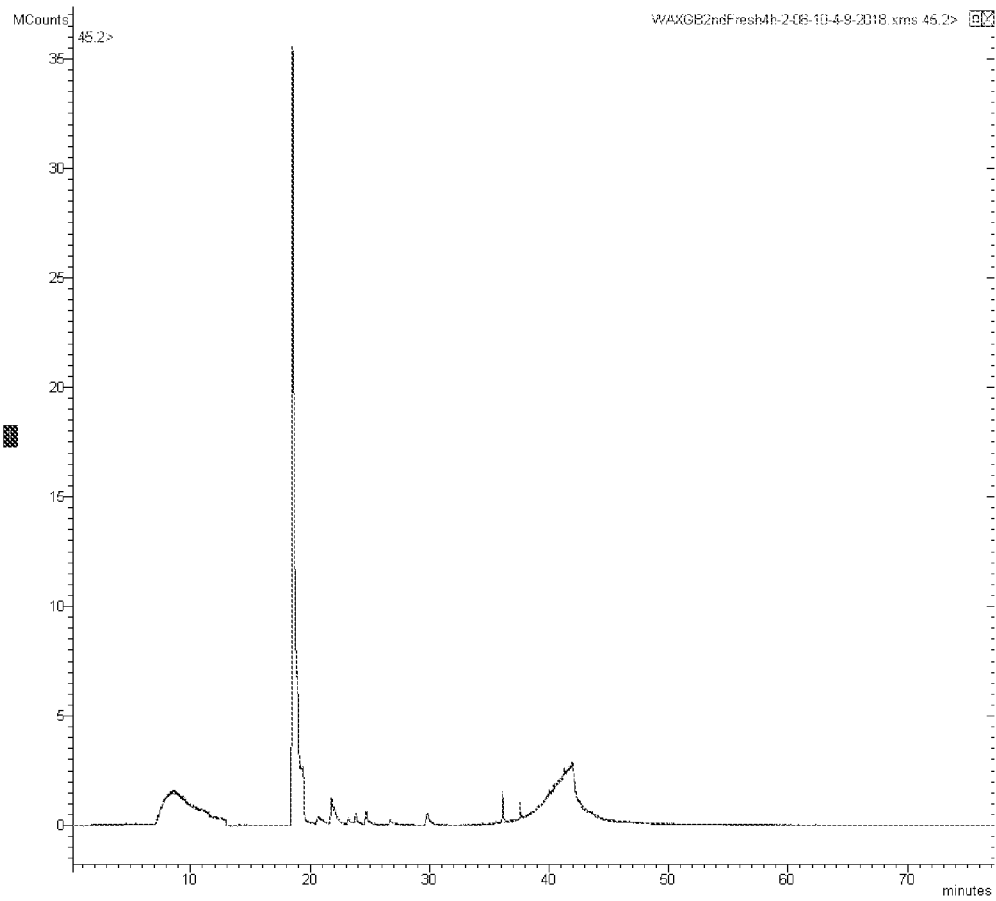


图 1

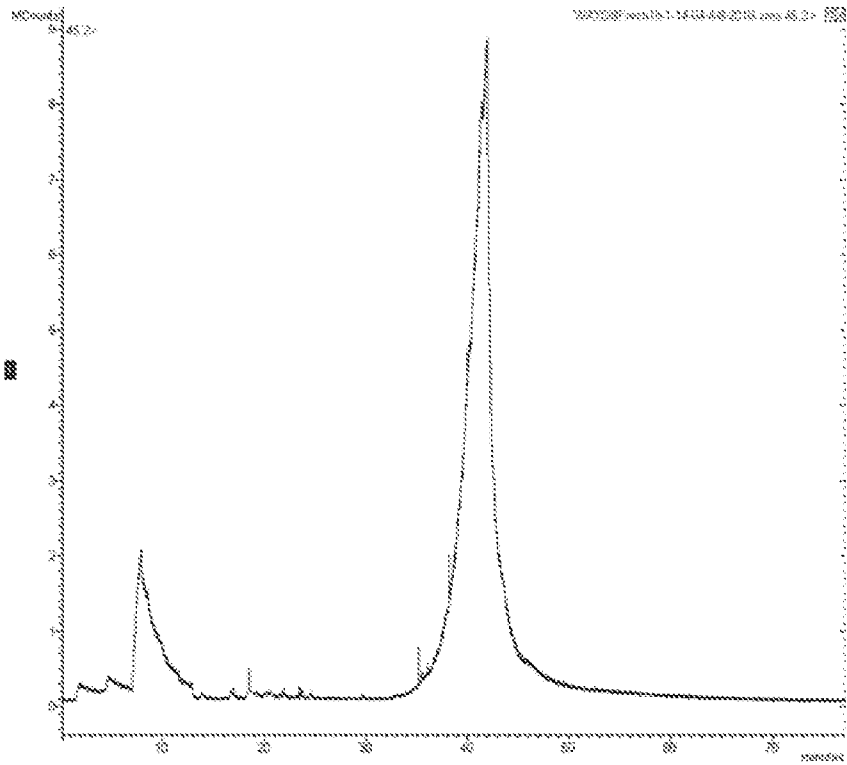


图 2

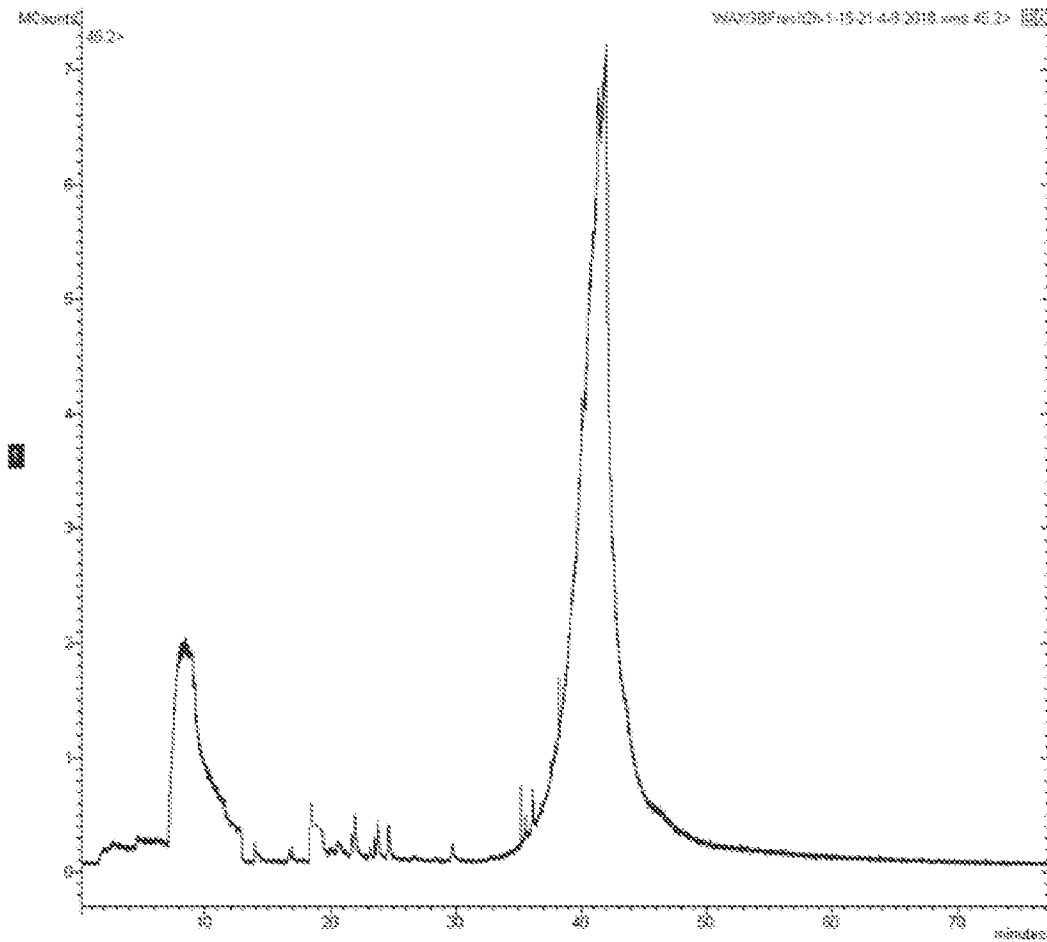


图 3

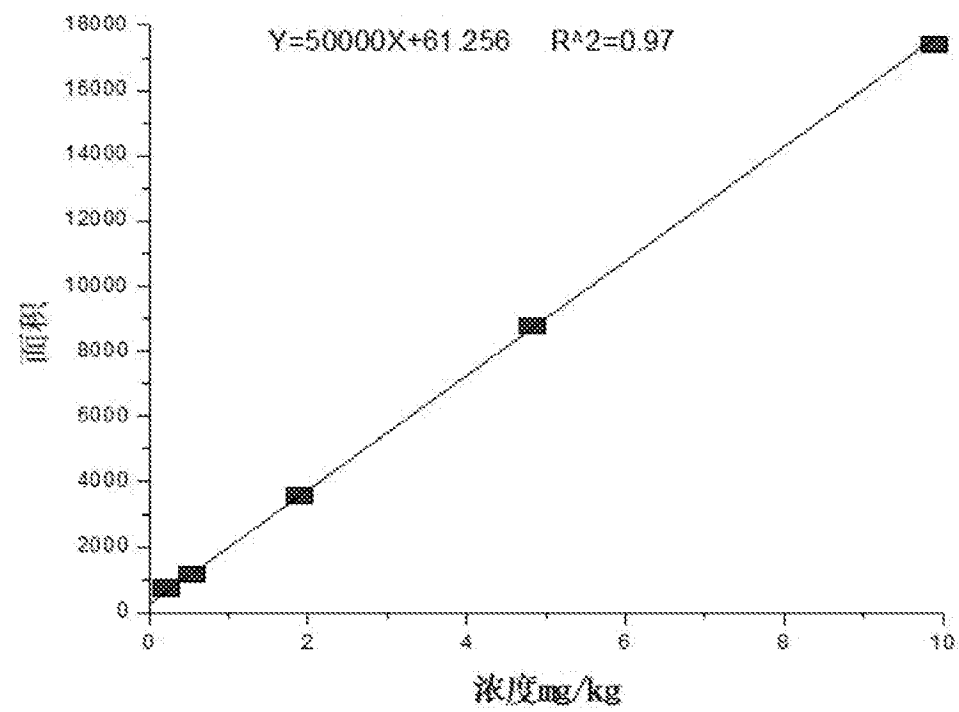


图 4

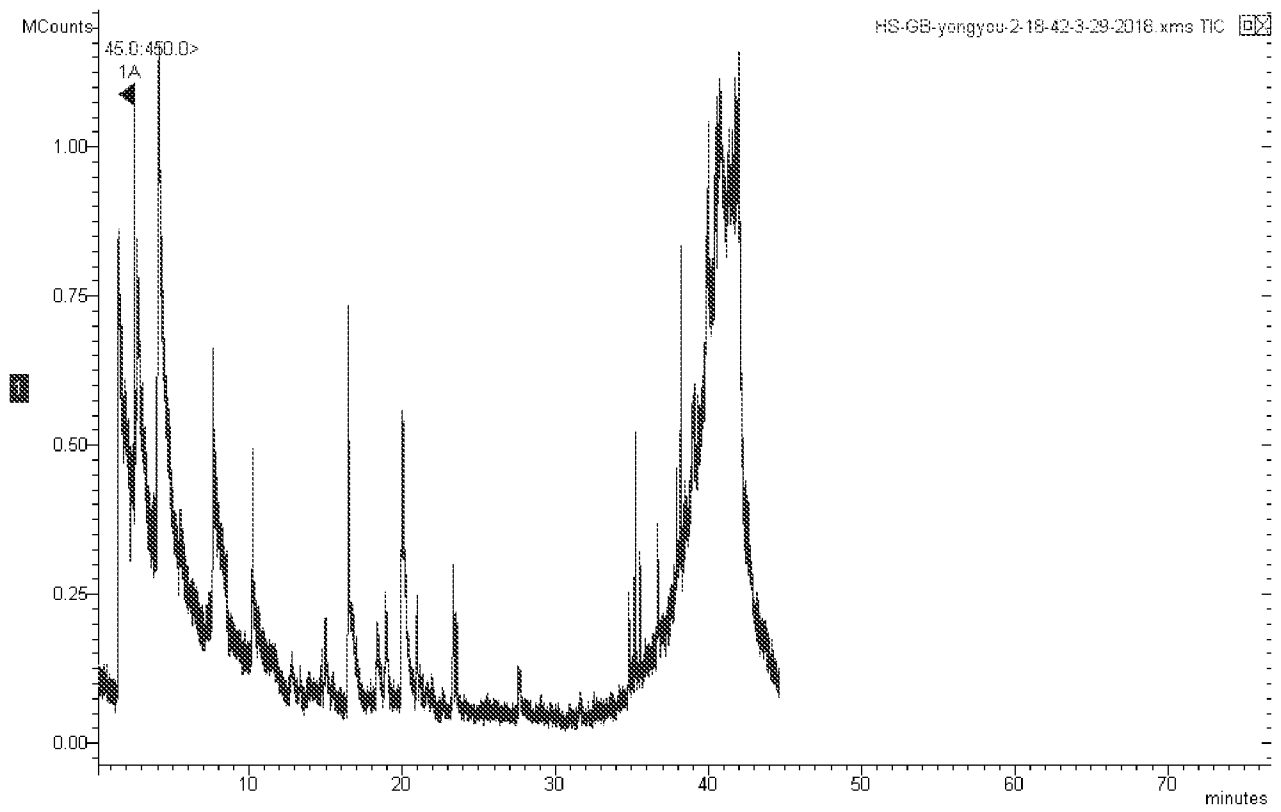


图 5

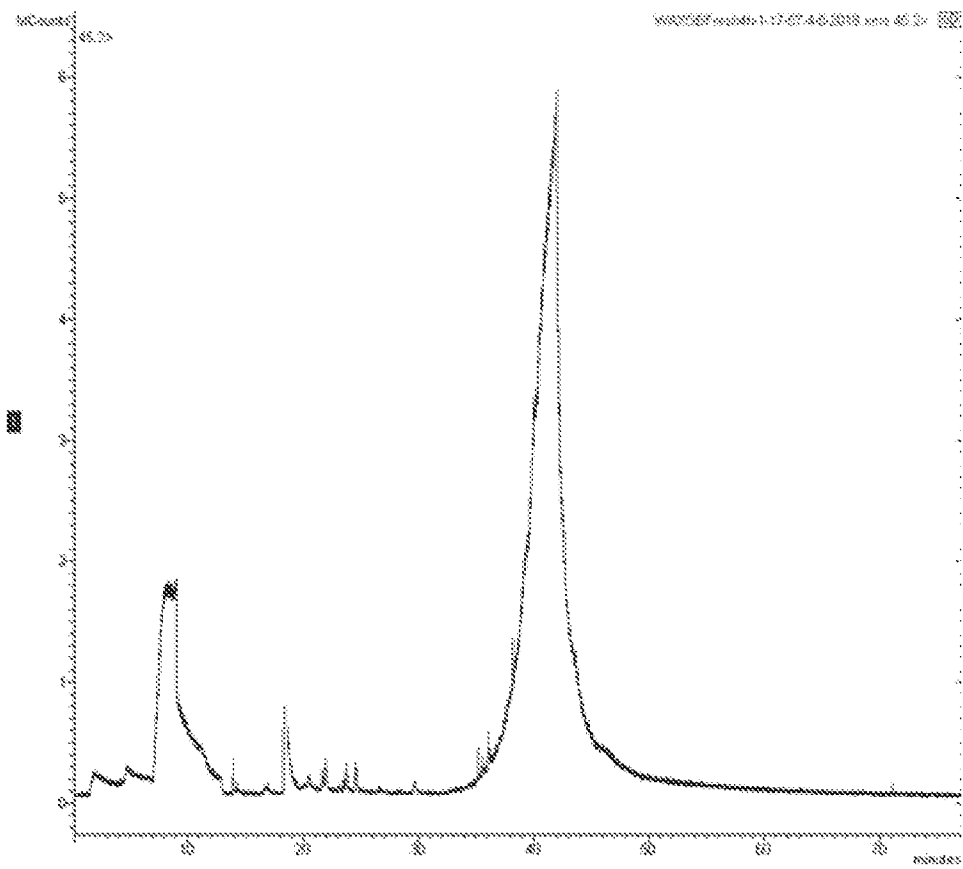


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/099732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 30/02(2006.01)i; G01N 30/06(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; VEN: 蚕丝, 丝, 茧, 异味, 异物, 气味, 香气, 挥发, 固相微萃取, 气相色谱, 质谱, NIST谱库, silk, chrysalis, cocoon, odor, smell, scent, volatile, SPME, GC, MS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	CN 108732270 A (SUZHOU FIBER EXAMINATION INSTITUTE) 02 November 2018 (2018-11-02) description, paragraphs [0005]-[0026], and figure 1	1-10
X	CN 104820052 A (CHINA NATIONAL TOBACCO QUALITY SUPERVISION & TEST CENTER) 05 August 2015 (2015-08-05) description, paragraphs [0007]-[0013]	1-10
X	CN 105806974 A (XIZANG AGRICULTURE AND ANIMAL HUSBANDRY COLLEGE) 27 July 2016 (2016-07-27) description, paragraphs [0005]-[0052]	1-10
X	CN 106872598 A (SHANGHAI INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 20 June 2017 (2017-06-20) description, paragraphs [0005]-[0032]	1-10
A	CN 106526040 A (ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY) 22 March 2017 (2017-03-22) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 2019

Date of mailing of the international search report

22 April 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/099732

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107153014 A (SHANGHAI TOBACCO GROUP CO., LTD.; SHANGHAI TOBACCO GROUP TAICANG HAIYAN TOBACCO SHEET CO., LTD.) 12 September 2017 (2017-09-12) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/099732

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	108732270	A	02 November 2018	None	
CN	104820052	A	05 August 2015	None	
CN	105806974	A	27 July 2016	CN 105806974	B 14 November 2017
CN	106872598	A	20 June 2017	None	
CN	106526040	A	22 March 2017	CN 106526040	B 07 September 2018
CN	107153014	A	12 September 2017	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/099732

A. 主题的分类

G01N 30/02 (2006.01)i; G01N 30/06 (2006.01)n

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

G01N30

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNABS; VEN: 蚕丝, 丝, 茧, 异味, 异物, 气味, 香气, 挥发, 固相微萃取, 气相色谱, 质谱, NIST 谱库, silk, chrysalis, cocoon, odor, smell, scent, volatile, SPME, GC, MS

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
E	CN 108732270 A (苏州市纤维检验所) 2018年 11月 2日 (2018 - 11 - 02) 说明书5-26段, 图1	1-10
X	CN 104820052 A (国家烟草质量监督检验中心) 2015年 8月 5日 (2015 - 08 - 05) 说明书第7-13段	1-10
X	CN 105806974 A (西藏大学农牧学院) 2016年 7月 27日 (2016 - 07 - 27) 说明书第5-52段	1-10
X	CN 106872598 A (上海应用技术大学) 2017年 6月 20日 (2017 - 06 - 20) 说明书第5-32段	1-10
A	CN 106526040 A (浙江理工大学) 2017年 3月 22日 (2017 - 03 - 22) 全文	1-10
A	CN 107153014 A (上海烟草集团有限责任公司 上海烟草集团太仓海烟烟草薄片有限公司) 2017年 9月 12日 (2017 - 09 - 12) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 1月 30日

国际检索报告邮寄日期

2019年 4月 22日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

王碧琛

传真号 (86-10) 62019451

电话号码 86-010-62085668

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/099732

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	108732270	A	2018年 11月 2日	无	
CN	104820052	A	2015年 8月 5日	无	
CN	105806974	A	2016年 7月 27日	CN 105806974	B 2017年 11月 14日
CN	106872598	A	2017年 6月 20日	无	
CN	106526040	A	2017年 3月 22日	CN 106526040	B 2018年 9月 7日
CN	107153014	A	2017年 9月 12日	无	

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)