

上海市轻工业行业协会团体标准

T/ XXXX

儿童丙烯画颜料和丙烯马克笔

Children's acrylic colour and acrylic marker

(征求意见稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

上海市轻工业行业协会 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 提出。

本文件由 归口。

本文件起草单位： 。

本文件主要起草人： 。

本文件为首次发布。

团体标准《儿童丙烯画颜料和丙烯马克笔》

(征求意见稿)

儿童丙烯画颜料和丙烯马克笔

1 范围

本文件规定了儿童丙烯画颜料和丙烯马克笔的分类、要求、试验方法、型式检验规则、标志、包装、运输、贮存。

本文件适用于绘制在画布、纸质、木质、墙面、玻璃、陶瓷、金属等载体上的普通儿童丙烯画颜料和丙烯马克笔。

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 191 包装储运图示标志

GB/T 730 纺织品 色牢度试验 蓝色羊毛标样（1~7）级的品质控制

GB/T 5211.6 颜料和体质颜料通用试验方法 第6部分：水悬浮液pH值的测定

GB/T 6543 运输包装用单瓦楞纸箱和双瓦楞纸箱

GB 6675.2 玩具安全 第2部分：机械与物理性能

GB 6675.4 玩具安全 第4部分：特定元素的迁移

GB 6675.14 玩具安全 第14部分：指画颜料技术要求及测试方法

GB 21027 学生用品的安全通用要求

GB/T 22048 玩具及儿童用品中特定邻苯二甲酸酯增塑剂的测定

GB/T 32606-2016 文具用品中游离甲醛的测定方法 乙酰丙酮分光光度法

GB/T 35600-2017 文具用品术语及分类

QB/T 2777-2015 记号笔

EN 71-3 Safety of toys - Part 3: Migration of certain elements

EN 71-10 Safety of toys - Part 10: Organic chemical compounds-Sample preparation and extraction

EN 71-11 Safety of toys - Part 11: Organic chemical compounds-Methods of analysis

3 分类

3.1 儿童丙烯画颜料按品种可分为组合色和单色两类。

3.2 儿童丙烯画颜料按包装材料可分为管装、袋装和瓶装。

3.3 儿童丙烯马克笔按结构分类为储水芯式、直液式。

4 术语和定义

4.1 丙烯画颜料

由色料、体质颜料、丙烯酸乳液、辅助材料组成经搅拌分散所制成的浆状绘画、工艺品着色用材料，画面干后颜料失去可溶性。

[GB/T 35600-2017, 定义3.7.1.4]

4.2 儿童丙烯画颜料

3周岁至14周岁的儿童使用的丙烯画颜料。

4.3 丙烯马克笔

书写介质的主要成分是丙烯酸树脂，书写线迹具有遮盖力和附着力，可在多种材料上作记号、标志、绘画的记号笔。

4.2 儿童丙烯马克笔

3周岁至14周岁的儿童使用的丙烯马克笔。

5 要求

5.1 可迁移元素

儿童丙烯画颜料及丙烯马克笔可迁移元素的含量应不超过表1规定的最大限量要求。

表1 可迁移元素的最大限量

材料名称	元素的最大限量 (mg/kg)								
	锑 Sb	砷 As	钡 Ba	镉 Cd	铬 Cr	铅 Pb	汞 Hg	硒 Se	硼 B
丙烯画颜料、丙烯马克笔的墨水	10	10	350	15	25	25	10	50	1250
包装的印、刷、涂部分	60	25	1000	75	60	90	60	500	——

5.2 总挥发性有机物

儿童丙烯画颜料及丙烯马克笔的墨水中总挥发性有机物含量应不超过50 g/kg。

5.3 邻苯二甲酸酯类增塑剂

塑料包装、丙烯画颜料及丙烯马克笔的墨水中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)三种邻苯二甲酸酯总含量应不超过0.1%。

5.4 有害芳香胺

5.4.1 儿童丙烯画颜料及丙烯马克笔的墨水中不得检出表2中所列的初级游离芳香胺。

表2 不得检出的初级芳香胺

序号	初级芳香胺名称	化学文摘编号 (CAS)
1	联苯胺 (benzidine)	92-87-5
2	2-萘胺 (2-naphthylamine)	91-59-8
3	4-氯-2-甲基苯胺 (4-氯邻甲苯胺) (4-chloro-2-methyl-aniline) (4-chloro-o-toluidine)	95-69-2
4	4-氨基联苯 (4-aminobiphenyl)	92-67-1

5.4.2 除表2中所列的芳香胺外，儿童丙烯画颜料及丙烯马克笔的墨水中所含初级芳香胺总量不能超过20 mg/kg，且任何一种芳香胺的含量不能超过10 mg/kg。此限制不适用于芳香氨基酸或氨基磺酸。

表3列举了其他关注的初级芳香胺。

表3 其他关注的初级芳香胺

序号	初级芳香胺名称	化学文摘编号 (CAS)
1	邻氨基偶氮甲苯 (o-aminoazotoluene) (4-o-tolylazo-o-toluidine)	97-56-3
2	2-氨基-4-硝基甲苯 (2-amino-4-nitro-toluene) (5-nitro-o-toluidine)	99-55-8
3	4-氯苯胺 (4-chloroaniline)	106-47-8
4	2,4-二氨基苯甲醚 (2,4-diaminoanisole)	615-05-4
5	4,4'-二氨基二苯甲烷 (4,4'-diaminodiphenylmethane)	101-77-9
6	3,3'-二氯联苯胺 (3,3'-dichlorobenzidine)	91-94-4
7	3,3'-二甲氧基联苯胺 (3,3'-dimethoxybenzidine)	119-90-4
8	3,3'-二甲基联苯胺 (3,3'-dimethylbenzidine)	119-93-7
9	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二甲苯 (3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylemethane)	838-88-0
10	2-甲氧基-5-甲基苯胺 (p-cresidine) (6-methoxy-m-toluidine)	120-71-8
11	2,2'-二氯-4,4'-二氨基二苯氨基甲烷 (4,4'-二氨基-3,3'-二氯二苯甲烷) (2,2'-dichloro-4,4'-methylenedianiline) (4,4'-methylene-bis-2-chloroaniline)	101-14-4
12	4,4'-二氨基二苯醚 (4,4'-oxydianiline)	101-80-4
13	4,4'-二氨基二苯硫醚 (4,4'-thiodianiline)	139-65-1
14	2-甲基苯胺 (o-toluidine)	95-53-4
15	2,4-二甲基苯胺 (2,4-xylidine)	95-68-1
16	2,6-二甲基苯胺 (2,6-xylidine)	87-62-7
17	4-氨基-3-氟苯酚 (4-amino-3-fluorophenol)	399-95-1
18	邻甲氧基苯胺 (2-methoxyaniline) (o-anisidine)	90-04-0
19	4-氨基偶氮苯 (4-aminoazobenzene)	60-09-3
20	2,4-二氨基甲苯 (4-methyl-m-phenylenediamine) (toluene-2,4-diamine)	95-80-7
21	2,4,5-三甲基苯胺 (2,4,5-trimethylaniline)	137-17-7
22	苯胺	62-53-3

5.4.3 不得含有可通过降解失去一个或多个偶氮基团，生成表2和表3中所列出的初级芳香胺的偶氮染料。

5.5 防腐剂

儿童丙烯画颜料及丙烯马克笔的墨水中防腐剂的允许限量值应符合表4的要求。

表4 防腐剂的允许限量

序号	物质	化学文摘编号 (CAS)	允许限量
1	苯酚	108-95-2	10 mg/kg
2	1,2-苯并异噻唑啉-3-酮	2634-33-5	5 mg/kg
3	2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮	2682-20-4	10 mg/kg
4	5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮	26172-55-4	10 mg/kg
5	5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮 +2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮	—	15 mg/kg
6	游离甲醛	50-00-0	50 mg/kg

5.6 pH值

儿童丙烯画颜料及丙烯马克笔的墨水的pH值应介于4.0~10.0之间。

5.7 丙烯画颜料的性能应符合表5的要求。

表5 丙烯画颜料的性能

项目	要求
流动度(厚度)	不大于5 cm
耐光性	不低于4级
耐热性	受热不涨管, 不蚀管。
耐寒性	冷冻24h后恢复常温(20 _{±3})℃, 膏体不变质。

5.8 丙烯马克笔的性能应符合表6的要求。

表6 丙烯马克笔的性能

项目	要求
附着性	荷载4.9 N, 线迹不应被擦除
耐水性	≥1h, 线迹应保持可见
耐光性	≥24h, 线迹应保持可见
耐温性	(60±2)℃, 1h, 书写应出墨正常, 无渗漏墨水现象
笔套拉力/N	4.9~39.2

5.9 笔套安全

丙烯马克笔的笔套安全应符合GB 21027的规定。

5.10 小零件

对于产品中含有可拆卸的部件, 如能容入GB 6675.2中要求的小零件试验器, 则应设类似警示说明“警告! 不适合3岁以下儿童使用。内含小零件”。

注: 可拆卸的部件不包括笔套。

6 试验方法

6.1 可迁移元素的限量

按照GB 6675.4或EN 71-3的规定进行。

6.2 总挥发性有机物

按照附录A的规定进行。

6.3 邻苯二甲酸酯类增塑剂

按照GB/T 22048的规定进行。

6.4 有害芳香胺

按照GB 6675.14的规定进行。

6.5 防腐剂

苯酚、异噻唑啉酮类防腐剂按照EN 71-10、EN 71-11的规定进行。

游离甲醛按照GB/T 32606-2016附录A的规定进行。

6.6 pH值

按照GB/T 5211.6的规定进行。

6.7 丙烯画颜料的性能

6.7.1 流动度（厚度）

用吸墨管取试样0.1 mL放于圆玻璃片中央，上压50 g圆玻璃一块，再用200 g砝码一个，压于玻璃中心，经10 min拿去砝码，用透明直尺量取其扩展的平均直径（本试验操作应轻拿轻放）。

6.7.2 耐光性

用水彩毛笔蘸试样 $150\text{ g/m}^2\sim 200\text{ g/m}^2$ 绘画纸上均匀全涂，待其自然干燥后与符合GB/T 730的标准羊毛条一起放入日晒牢度机内暴晒72 h取出后评定级数。

6.7.3 耐热性

将试样放入 $(50\pm 2)^\circ\text{C}$ 的恒温箱内，3h后取出，视其是否涨管、蚀管。

6.7.4 耐寒性

将试样放入 $(-10\pm 2)^\circ\text{C}$ 的恒温箱内，24h后取出，恢复室温 $(20.2^{+3})^\circ\text{C}$ 解冻后，视其膏体是否变质。

6.8 丙烯马克笔的性能

6.8.1 附着性

用试笔在玻璃板上划5个连贯的直径为20mm~30mm的圆圈，5min后，在线迹上覆盖二层医用纱布，压上底面直径为50mm的500g专用砝码，并来回擦5次，检查墨迹是否被擦除。

6.8.2 耐水性、耐光性、耐温性

按QB/T 2777-2015的规定进行。

6.9 笔套安全

按GB 21027的规定进行。

6.10 小零件

小零件按GB 6675.2中的规定测试后，视其是否符合5.11要求。

7 型式检验规则

7.1 一般出现下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 新产品或老产品转厂生产的试制定型鉴定；
- b) 正式生产后，如结构、材料、工艺有较大改变，可能影响产品性能时；
- c) 正常生产时，应每12个月进行1次型式检验；
- d) 停产3个月或3个月以上后，恢复生产时；
- e) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时；
- f) 国家质量监督机构提出进行型式检验的要求时。

7.2 丙烯画颜料的型式检验

应从产品中随机抽取1盒丙烯画颜料（每盒不少于12支，如不足12支则换算至相应的盒数）作为样本。从中分别随机抽取3支丙烯画颜料进行流动度（厚度）、耐光性、耐热性、耐寒性测试，检验合格率按单项计算，各检验项目合格率均为100%；如以上项目出现不合格，应加倍取样，复检合格则该项目合格。小零件的型式检验应合格。各色均进行可迁移元素、总挥发性有机物、邻苯二甲酸酯类增塑剂、有害芳香胺、防腐剂、pH值的型式检验，应全部合格。

7.3 丙烯马克笔的型式检验

应从产品中随机抽取1盒丙烯马克笔作为样本（每盒不少于10支，每支墨水不少于10 g，如不足以上要求则换算至相应的盒数）。从中随机抽取10支丙烯马克笔按笔套拉力、附着性、耐水性、耐光性、耐温性顺序进行测试。检验合格率按单项计算，各检验项目合格率均为100%；如以上项目出现不合格，应加倍取样，复检合格则该项目合格。笔套安全型式检验每次做10支，应全部合格。小零件的型式检验应合格。各色均进行可迁移元素、总挥发性有机物、邻苯二甲酸酯类增塑剂、有害芳香胺、防腐剂、pH值的型式检验，应全部合格。

8 标志、包装、运输、贮存

8.1 标志

产品包装上应标有产品名称、企业名称、企业地址、商标、采用标准编号、净含量（如有需要）、生产日期、合格标识和颜色数量，包装标志应符合GB/T 191规定。

应在产品或其最小销售包装上注明适用儿童的年龄范围。

8.2 包装

包装的结构要合理、坚实，瓦楞纸箱按GB/T 6543规定。

8.3 运输

运输过程中装卸要小心轻放，避免日晒、雨淋、受潮。

8.4 贮存

堆放不应过高，防止纸箱压坏，应备桩脚搁垫，避免受潮，切勿置于阳光直射、高温或低温处，仓库应保持空气流通，室温应在-10℃~38℃之间。

团体标准《儿童丙烯画颜料和丙烯马克笔》（征求意见稿）

附录 A

(规范性附录)

总挥发性有机化合物含量的测定

A.1 概述

本附录规定了丙烯画颜料及丙烯马克笔的墨水中总挥发性有机化合物含量的测定。
本标准适用于总挥发性有机化合物含量大于1 g/kg的丙烯画颜料及丙烯马克笔的墨水的测试。

A.2 原理

丙烯画颜料及丙烯马克笔的墨水样品经稀释后，通过气相色谱分析技术使样品中各种挥发性有机化合物分离，定性鉴定被测挥发性有机化合物成分后，使用内标法测定其含量。

A.3 材料和试剂

A.3.1 载气：氮气，纯度 $\geq 99.995\%$ 。

A.3.2 燃气：氢气，纯度 $\geq 99.995\%$ 。

A.3.3 助燃气：空气。

A.3.4 辅助气体（隔垫吹扫和尾吹气）：与载气具有相同性质的氮气。

A.3.5 内标物：试样中不存在的化合物，且该化合物能够与色谱图上其他成分完全分离，纯度至少为 99%（质量分数）或已知纯度。例如：正十四烷等。

A.3.6 校准化合物：甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、1,2-丙二醇、乙二醇、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三乙胺、二甲基乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇等，纯度至少为 99%（质量分数）或已知纯度。

A.3.7 稀释溶剂：用于稀释试样的有机溶剂。不含有任何干扰测试的物质，纯度至少为 99%（质量分数）或已知纯度。例如：乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、乙酸乙酯等溶剂。

A.3.8 标记物：正二十二烷。

A.4 仪器和设备

气相色谱仪，配制条件如下：

- a) 分流装置的进样口，其汽化室的内衬可更换；
- b) 程序升温控制器；
- c) 检测器可以使用下列检测器中的任意一种：
 - 1) 火焰离子化检测器（FID）；
 - 2) 已校准并调谐的质谱仪或其他质量选择检测器；
- d) 色谱柱：应能使被测物足够分离，如 6%氰丙苯基和 94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱或相当型号；
- e) 进样器：微量注射器，10 μL ，容量至少为进样量的两倍；
- f) 试样瓶：约 20 mL 的玻璃瓶，具有可密封的瓶盖；
- g) 天平：精度 0.1 mg。

h) 离心机。

A.5 气相色谱条件

由于测试结果取决于所使用仪器，因此不可能给出气相色谱分析的通用参数。设定的参数应保证气相色谱测定时被测组分与其他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) 色谱柱：6%氰丙苯基和 94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱 60 m×0.32 mm×1.0 μm；
- b) 进样口温度：260 °C；
- c) 检测器（FID）温度：280 °C；
- d) 柱温：程序升温，初始温度 80 °C保持 1 min，然后以 10 °C/min 升至 260 °C保持 20 min；
- e) 分流比：20: 1；
- f) 进样量：1.0 μL。

A.6 试验步骤

A.6.1 通则

所有试验进行两次平行。对于由液体和固体组分混合成的丙烯画颜料（如机理丙烯画颜料等），仅检测液体丙烯画颜料组分，结果判定也仅对液体组分。

A.6.2 色谱仪参数优化

按气相色谱条件，每次使用已知的校准化合物对其进行最优化处理，使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

A.6.3 定性分析

选用 GC-MS 按给出的气相色谱测试条件测定，定性鉴定试样中有无 A.3.6 中的校准化合物。

A.6.4 校准

在试样瓶（A.4f）中称入 A.6.3 中定性出的化合物，精确至 0.1 mg，称取的质量与试验样品中各自组分的含量应在同一数量级。再称取与待测化合物相近质量的内标物（A.3.5）到同一样品瓶中，用稀释溶剂（A.3.7）稀释混合物，在与测试样品时相同的色谱操作条件下进行测定。按式（1）计算每种化合物的相对校正因子：

$$R_i = \frac{m_i \times A_{is}}{m_{is} \times A_i} \quad (1)$$

式中：

R_i ——化合物 i 的相对校正因子；

m_{is} ——校准混合物中内标物的质量，单位为克（g）；

m_i ——校准混合物中化合物 i 的质量，单位为克（g）；

A_{is} ——内标物的峰面积；

A_i ——化合物 i 的峰面积。

如果出现 A.3.6 未列出的化合物时，则假定其相对于正构烷烃（如：正十四烷）的相对校正因子为 1.0。

A.6.5 样品制备

称取样品 1 g~2 g（精确至 0.1 mg）以及有待测化合物相近质量的内标物到同一样品瓶中，用适量的稀释溶剂稀释样品，密封样品瓶并摇匀。经离心机离心后，静置 5 min，取上层清液。

A.6.6 试样的测试

将 1.0 μL 试样溶液注入气相色谱仪中，记录色谱图。

A.7 总挥发性有机化合物的计算

出峰时间在在标记物正二十二烷出峰时间之前的化合物含量总和定义为总挥发性有机化合物。按式 (2) 计算试样中所含各种化合物的质量分数。

$$\omega_i = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \quad (2)$$

式中：

ω_i ——试样中被测化合物 i 的质量分数，单位为克每克 (g/g)；

R_i ——被测化合物 i 的相对校正因子；

m_{is} ——内标物的质量，单位为克 (g)；

m_s ——试样的质量，单位为克 (g)；

A_{is} ——内标物的峰面积；

A_i ——被测化合物 i 的峰面积。

丙烯酸颜料及丙烯马克笔的墨水中总挥发性有机化合物含量按式 (3) 计算：

$$\omega = \sum_{i=1}^{i=n} \omega_i \times 1000 \quad (3)$$

式中：

ω ——总挥发性有机化合物含量，单位为克每千克 (g/kg)；

1000——转换因子。