



中华人民共和国国家标准

GB/T 17592—2011
代替 GB/T 17592—2006

纺织品 禁用偶氮染料的测定

Textiles—Determination of the banned azo colourants

2011-12-30 发布

2012-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准是对 GB/T 17592—2006《纺织品 禁用偶氮染料的测定》的修订。与 GB/T 17592—2006 相比,主要技术变化如下:

- 增加了规范性引用文件 GB/T 23344《纺织品 4-氨基偶氮苯的测定》(见第 2 章);
- 第 5 章中删除了可温控超声波发生器(见 2005 年版的 5.1);
- 删除了聚酯产品的前处理的规定,将其作为 6.1 的注(见 6.1,2006 年版的 6.1.2);
- 增加了混合标准工作溶液的配制方法(见 4.5.4);
- 修改了 HPLC/DAD 分析方法中梯度 i) 的表述(见 6.4.1,2006 年版的 6.4.1);
- 附录 A 中增加了脚注*,修改了注 2(见附录 A);
- 附录 B 改为资料性附录(见附录 B,2006 年版的附录 B);
- 增加了致癌芳香胺标准物的液相色谱图(见附录 C)。

本标准由中国纺织工业协会提出。

本标准由全国纺织品标准化技术委员会基础标准分技术委员会(SAC/TC 209/SC 1)归口。

本标准起草单位:上海市纺织科学研究院、纺织工业标准化研究所。

本标准主要起草人:陈芸、郑宇英、杨海英、朱纛、张晓燕。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 17592.1~17592.3—1998;
- GB/T 17592—2006。

纺织品 禁用偶氮染料的测定

警告:使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了纺织产品中可分解出致癌芳香胺(见附录 A)的禁用偶氮染料的检测方法。
本标准适用于经印染加工的纺织产品。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 23344 纺织品 4-氨基偶氮苯的测定

3 原理

纺织样品在柠檬酸盐缓冲溶液介质中用连二亚硫酸钠还原分解以产生可能存在的致癌芳香胺,用适当的液-液分配柱提取溶液中的芳香胺,浓缩后,用合适的有机溶剂定容,用配有质量选择检测器的气相色谱仪(GC/MSD)进行测定。必要时,选用另外一种或多种方法对异构体进行确认。用配有二极管阵列检测器的高效液相色谱仪(HPLC/DAD)或气相色谱/质谱仪进行定量。

4 试剂和材料

4.1 通则

除非另有说明,在分析中所用试剂均为分析纯和 GB/T 6682 规定的三级水。

4.2 乙醚

如需要,使用前取 500 mL 乙醚,用 100 mL 硫酸亚铁溶液(5%水溶液)剧烈振摇,弃去水层,置于全玻璃装置中蒸馏,收集 33.5℃~34.5℃馏分。

4.3 甲醇

4.4 柠檬酸盐缓冲液(0.06 mol/L, pH=6.0)

取 12.526 g 柠檬酸和 6.320 g 氢氧化钠,溶于水中,定容至 1 000 mL。

4.5 连二亚硫酸钠水溶液

200 mg/mL 水溶液。临时时取干粉状连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 含量 $\geq 85\%$),新鲜制备。

4.6 标准溶液

4.6.1 芳香胺标准储备溶液(1 000 mg/L)

用甲醇或其他合适的溶剂将附录 A 所列的芳香胺标准物质分别配制成浓度约为 1 000 mg/L 的储备溶液。

注：标准储备溶液保存在棕色瓶中，并可放入少量的无水亚硫酸钠，于冰箱冷冻室中保存，有效期一个月。

4.6.2 芳香胺标准工作溶液(20 mg/L)

从标准储备溶液中取 0.20 mL 置于容量瓶中，用甲醇或其他合适溶剂定容至 10 mL。

注：标准工作溶液现配现用，根据需要可配制成其他合适的浓度。

4.6.3 混合内标溶液(10 µg/mL)

用合适溶剂将下列内标化合物配制成浓度约为 10 µg/mL 的混合溶液。

萘-d8 CAS 编号：1146-65-2；

2,4,5-三氯苯胺 CAS 编号：636-30-6；

蒽-d10 CAS 编号：1719-06-8。

4.6.4 混合标准工作溶液(10 µg/mL)

用混合内标溶液(4.6.3)将附录 A 所列的芳香胺标准物质分别配制成浓度约为 10 µg/mL 的混合标准工作溶液。

注：标准工作溶液现配现用，根据需要可配制成其他合适的浓度。

4.7 硅藻土

多孔颗粒状硅藻土，于 600 °C 灼烧 4 h，冷却后贮于干燥器内备用。

5 设备和仪器

5.1 反应器：具密封塞，约 60 mL，由硬质玻璃制成管状。

5.2 恒温水浴锅：能控制温度(70±2)°C。

5.3 提取柱：20 cm×2.5 cm(内径)玻璃柱或聚丙烯柱，能控制流速，填装时，先在底部垫少许玻璃棉，然后加入 20 g 硅藻土(4.7)，轻击提取柱，使填装结实；或其他经验证明符合要求的提取柱。

5.4 真空旋转蒸发器。

5.5 高效液相色谱仪，配有二极管阵列检测器(DAD)。

5.6 气相色谱仪，配有质量选择检测器(MSD)。

6 分析步骤

6.1 试样的制备和处理

取有代表性试样，剪成约 5 mm×5 mm 的小片，混合。从混合样中称取 1.0 g，精确至 0.01 g，置于反应器(5.1)中，加入 17 mL 预热到(70±2)°C 的柠檬酸盐缓冲溶液(4.4)，将反应器密闭，用力振摇，使所有试样浸于液体中，置于已恒温至(70±2)°C 的水浴中保温 30 min，使所有的试样充分润湿。然后，打开反应器，加入 3.0 mL 连二亚硫酸钠溶液(4.5)，并立即密闭振摇，将反应器再于(70±2)°C 水浴中

保温 30 min,取出后 2 min 内冷却到室温。

注:不同的试样前处理方法其试验结果没有可比性。附录 B 先经萃取,然后再还原处理的方法供选择。如果选择附录 B 的方法,在试验报告中说明。

6.2 萃取和浓缩

6.2.1 萃取

用玻璃棒挤压反应器中试样,将反应液全部倒入提取柱(5.3)内,任其吸附 15 min,用 4×20 mL 乙醚分四次洗提反应器中的试样,每次需混合乙醚和试样,然后将乙醚洗液倒入提取柱中,控制流速,收集乙醚提取液于圆底烧瓶中。

6.2.2 浓缩

将上述收集的盛有乙醚提取液的圆底烧瓶置于真空旋转蒸发器上,于 35°C 左右的温度低真空下浓缩至近 1 mL,再用缓氮气流驱除乙醚溶液,使其浓缩至近干。

6.3 气相色谱/质谱定性分析

6.3.1 分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出色谱分析的普遍参数。采用下列操作条件已被证明对测试是合适的:

- a) 毛细管色谱柱:DB-5MS $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$,或相当者;
- b) 进样口温度: 250°C ;
- c) 柱温: $60^{\circ}\text{C}(1\text{ min}) \xrightarrow{12^{\circ}\text{C/min}} 210^{\circ}\text{C} \xrightarrow{15^{\circ}\text{C/min}} 230^{\circ}\text{C} \xrightarrow{3^{\circ}\text{C/min}} 250^{\circ}\text{C} \xrightarrow{25^{\circ}\text{C/min}} 280^{\circ}\text{C}$;
- d) 质谱接口温度: 270°C ;
- e) 质量扫描范围: $35\text{ amu} \sim 350\text{ amu}$;
- f) 进样方式:不分流进样;
- g) 载气:氮气($\geq 99.999\%$),流量为 1.0 mL/min ;
- h) 进样量: $1\text{ }\mu\text{L}$;
- i) 离化方式:EI;
- j) 离化电压: 70 eV ;
- k) 溶剂延迟: 3.0 min 。

6.3.2 定性分析

准确移取 1.0 mL 甲醇或其他合适的溶剂加入浓缩至近干的圆底烧瓶(6.2.2)中,混匀,静置。然后分别取 $1\text{ }\mu\text{L}$ 标准工作溶液(4.6.2)与试样溶液注入色谱仪,按 6.3.1 条件操作。通过比较试样与标样的保留时间及特征离子进行定性。必要时,选用另外一种或多种方法对异构体进行确认。

注:采用上述分析条件时,致癌芳香胺标准物 GC/MS 总离子流图参见附录 C 的图 C.1。

6.4 定量分析方法

6.4.1 HPLC/DAD 分析方法

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出色谱分析的普遍参数。采用下列操作条件已被证明对测试是合适的:

- a) 色谱柱:ODS C_{18} ($250\text{ mm} \times 4.6\text{ mm} \times 5\text{ }\mu\text{m}$),或相当者;

- b) 流量: 0.8 mL/min~1.0 mL/min;
- c) 柱温: 40 ℃;
- d) 进样量: 10 μL;
- e) 检测器: 二极管阵列检测器(DAD);
- f) 检测波长: 240 nm, 280 nm, 305 nm;
- g) 流动相 A: 甲醇;
- h) 流动相 B: 0.575 g 磷酸二氢铵+0.7 g 磷酸氢二钠, 溶于 1 000 mL 二级水中, pH=6.9;
- i) 梯度: 起始时用 15% 流动相 A 和 85% 流动相 B, 然后在 45 min 内成线性地转变为 80% 流动相 A 和 20% 流动相 B, 保持 5 min。

准确移取 1.0 mL 甲醇或其他合适的溶剂加入浓缩至近干的圆底烧瓶(6.2.2)中, 混匀, 静置。然后分别取 10 μL 标准工作溶液(4.6.2)与试样溶液注入色谱仪, 按上述条件操作, 外标法定量。

注: 采用上述分析条件时, 致痛芳香胺标准物 HPLC 色谱图参见附录 C 的图 C.2。

6.4.2 GC/MSD 分析方法

准确移取 1.0 mL 内标溶液(4.6.3)加入浓缩至近干的圆底烧瓶(6.2.2)中, 混匀, 静置。然后分别取 1 μL 混合标准工作溶液(4.6.4)与试样溶液注入色谱仪, 按 6.3.1 条件操作, 可选用选择离子方式进行定量。内标定量分组参见附录 D。

7 结果计算和表示

7.1 外标法

试样中分解出芳香胺 i 的含量按式(1)计算:

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V}{A_{is} \times m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i ——试样中分解出芳香胺 i 的含量, 单位为毫克每千克(mg/kg);

A_i ——样液中芳香胺 i 的峰面积(或峰高);

c_i ——标准工作溶液中芳香胺 i 的浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

V ——样液最终体积, 单位为毫升(mL);

A_{is} ——标准工作溶液中芳香胺 i 的峰面积(或峰高);

m ——试样量, 单位为克(g)。

7.2 内标法

试样中分解出芳香胺 i 的含量按式(2)计算:

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V \times A_{sc}}{A_s \times m \times A_{ss}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_i ——试样中分解出芳香胺 i 的含量, 单位为毫克每千克(mg/kg);

A_i ——样液中芳香胺 i 的峰面积(或峰高);

c_i ——标准工作溶液中芳香胺 i 的浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

V ——样液最终体积, 单位为毫升(mL);

A_{sc} ——标准工作溶液中内标的峰面积;

A_s ——标准工作溶液中芳香胺 i 的峰面积(或峰高);

m ——试样量,单位为克(g);

A_{ss} ——样液中内标的峰面积。

7.3 结果表示

试验结果以各种芳香胺的检测结果分别表示,计算结果表示到个位数。低于测定低限时,试验结果为未检出。

8 测定低限

本方法的测定低限为 5 mg/kg。

9 试验报告

试验报告至少应给出下述内容:

- a) 样品来源及描述;
- b) 采用的试样前处理方法;
- c) 采用的定量方法;
- d) 测试结果;
- e) 任何偏离本标准的细节;
- f) 采用的标准;
- g) 试验日期。

附 录 A
(规范性附录)

致癌芳香胺名称及其标准物的 GC/MS 定性选择特征离子

表 A. 1

序号	化 学 名	CAS 编号	特征离子 amu
1	4-氨基联苯(4-aminobiphenyl)	92-67-1	169
2	联苯胺(benzidine)	92-87-5	184
3	4-氯邻甲苯胺(4-chloro-o-toluidine)	95-69-2	141
4	2-萘胺(2-naphthylamine)	91-59-8	143
5	邻氨基偶氮甲苯(o-aminoazotoluene)	97-56-3	
6	5-硝基-邻甲苯胺(5-nitro-o-toluidine)	99-55-8	
7	对氯苯胺(p-chloroaniline)	106-47-8	127
8	2,4-二氨基苯甲醚(2,4-diaminoanisole)	615-05-4	138
9	4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-diaminobiphenylmethane)	101-77-9	198
10	3,3'-二氯联苯胺(3,3'-dichlorobenzidine)	91-94-1	252
11	3,3'-二甲氧基联苯胺(3,3'-dimethoxybenzidine)	119-90-4	244
12	3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-dimethylbenzidine)	119-93-7	212
13	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 (3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenylmethane)	838-88-0	226
14	2-甲氧基-5-甲基苯胺(p-cresidine)	120-71-8	137
15	4,4'-亚甲基二-(2-氯苯胺) [4,4' methylene-bis-(2-chloroaniline)]	101-14-4	266
16	4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-oxydianiline)	101-80-4	200
17	4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-thiodianiline)	139-65-1	216
18	邻甲苯胺(o-toluidine)	95-53-4	107
19	2,4-二氨基甲苯(2,4-toluylenediamine)	95-80-7	122
20	2,4,5-三甲基苯胺(2,4,5-trimethylaniline)	137-17-7	135
21	邻氨基苯甲醚(o-anisidine/2-methoxyaniline)	90-04-0	123
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	121
24	2,6-二甲基苯胺(2,6-xylidine)	87-62-7	121
注 1: 经本方法检测, 邻氨基偶氮甲苯(CAS 编号 97-56-3)分解为邻甲苯胺, 5-硝基-邻甲苯胺(CAS 编号 99-55-8)分解为 2,4-二氨基甲苯。			
注 2: 苯胺(CAS 编号 62-53-3)特征离子为 93 amu, 1,4-苯二胺(CAS 编号 106-50-3)特征离子为 108 amu。			
* 4-氨基偶氮苯(4-aminoazobenzene), 经本方法检测分解为苯胺和/或 1,4-苯二胺, 如检测到苯胺和/或 1,4-苯二胺, 应重新按 GB/T 23344 进行测定。			

附录 B
(资料性附录)
聚酯试样的预处理方法

B.1 试剂

采用第 4 章所列及以下试剂：

- a) 氯苯。
- b) 二甲苯(异构体混合物)。

B.2 仪器与设备

采用图 B.1 所示的萃取装置或其他合适的装置。



图 B.1 萃取装置

B.3 样品前处理**B.3.1 样品的预处理**

取有代表性试样,剪成约合适的小片,混合。从混合样中称取 1.0 g(精确至 0.01 g),用无色纱线扎紧,在萃取装置的蒸汽室内垂直放置,使冷凝溶剂可从样品上流过。

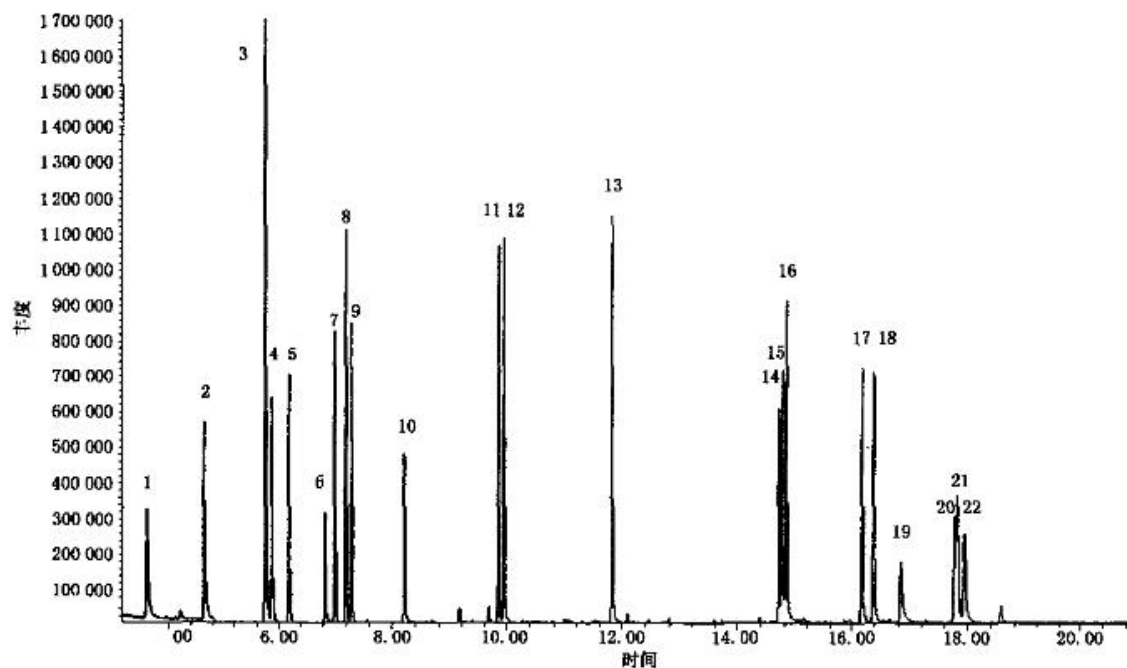
B.3.2 抽提

加入 25 mL 氯苯抽提 30 min,或者用二甲苯抽提 45 min。令抽提液冷却到室温,在真空旋转蒸发器上 45℃~60℃驱除溶剂,得到少量残余物,这个残余物用 2 mL 的甲醇转移到反应器中。

B.3.3 还原裂解

在上述反应器中加入 15 mL 预热到 $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的缓冲溶液(4.4),将反应器放入 $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的水浴中处理约 30 min,然后加入 3.0 mL 连二亚硫酸钠溶液(4.5),并立即混合剧烈振摇以还原裂解偶氮染料,在 $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ 水浴中保温 30 min,还原后 2 min 内冷却到室温。

附录 C
(资料性附录)
致癌芳香胺标准物色谱图



- 1——苯胺;
- 2——邻甲苯胺;
- 3——2,4-二甲基苯胺, 2,6-二甲基苯胺;
- 4——邻氨基苯甲醛;
- 5——对氯苯胺;
- 6——1,4-苯二胺;
- 7——2-甲氧基-5-甲基苯胺;
- 8——2,4,5-三甲基苯胺;
- 9——4-氯邻甲苯胺;
- 10——2,4-二氨基甲苯;
- 11——2,4-二氨基苯甲醛;
- 12——2-萘胺;
- 13——4-氨基联苯;
- 14——4,4'-二氨基二苯醚;
- 15——联苯胺;
- 16——4,4'-二氨基二苯甲烷;
- 17——3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷;
- 18——3,3'-二甲基联苯胺;
- 19——4,4'-二氨基二苯硫醚;
- 20——3,3'-二氯联苯胺;
- 21——4,4'-亚甲基二-(2-氯苯胺);
- 22——3,3'-二甲氧基联苯胺。

图 C.1 致癌芳香胺标准物 GC/HS 总离子流图

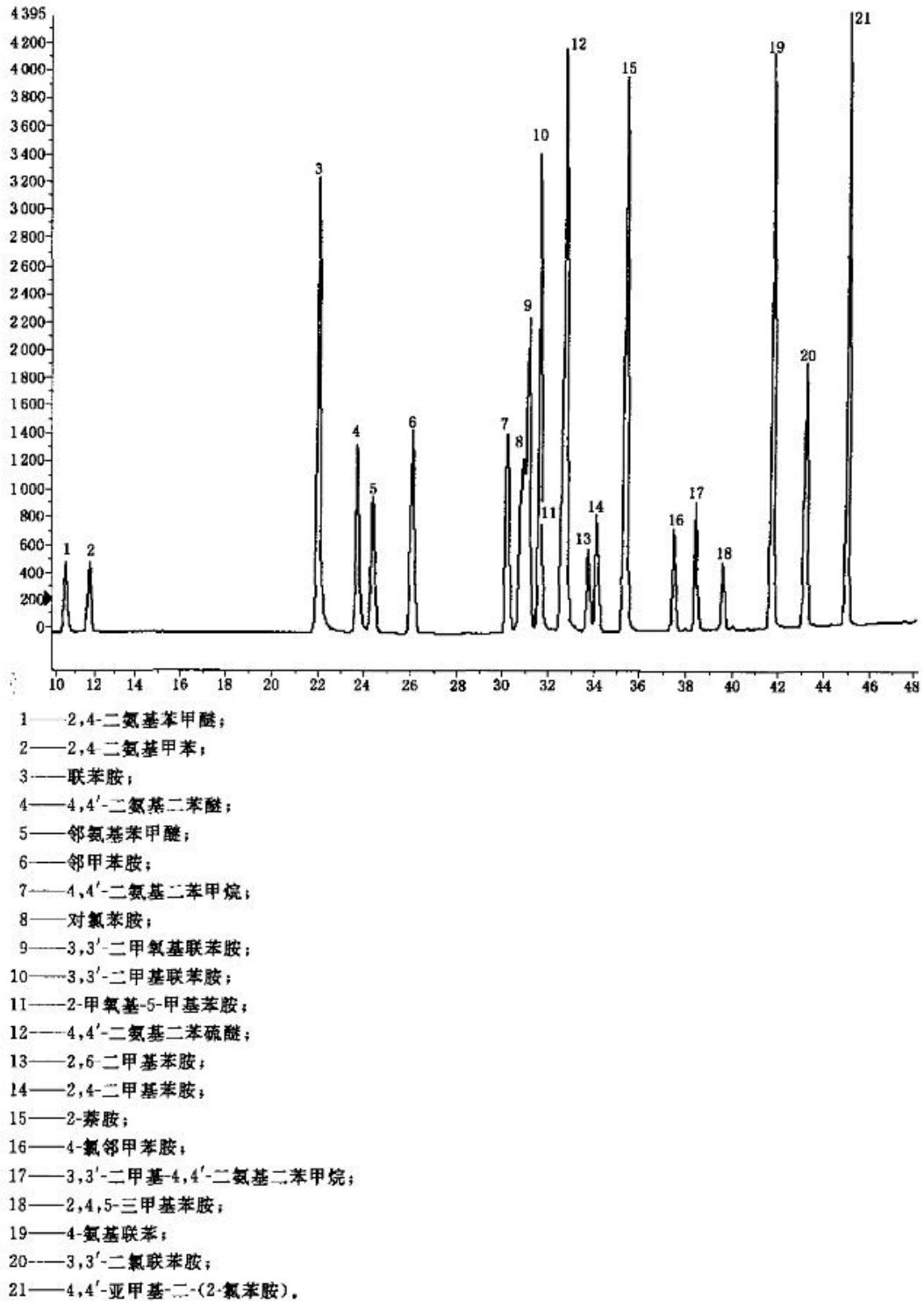


图 C.2 致癌芳香胺标准物 HPLC 色谱图

附 录 D
(资料性附录)
内标定量分组表

表 D.1

序 号	化 学 名	所用内标
1	邻甲苯胺(<i>o</i> -toluidine)	萘-d8
2	2,4-二甲基苯胺(2,4-xyldine)	
3	2,6-二甲基苯胺(2,6-xyldine)	
4	邻氨基苯甲醚(<i>o</i> -anisidine/2-methoxyaniline)	
5	对氯苯胺(<i>p</i> -chloroaniline)	
6	2,4,5-三甲基苯胺(2,4,5-trimethylaniline)	
7	2-甲氧基-5-甲基苯胺(<i>p</i> -cresidine)	
8	4-氯邻甲苯胺(4-chloro- <i>o</i> -toluidine)	
9	2,4-二氨基甲苯(2,4-toluylenediamine)	
10	2,4-二氨基苯甲醚(2,4-diaminoanisole)	2,4,5-三氯苯胺
11	2-萘胺(2-naphthylamine)	
12	4-氨基联苯(4-aminobiphenyl)	萘-d10
13	4,4'-二氨基二苯胺(4,4'-oxydianiline)	
14	联苯胺(benzidine)	
15	4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-diaminobiphenylmethane)	
16	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 (3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenylmethane)	
17	3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-dimethylbenzidine)	
18	4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-thiodianiline)	
19	3,3'-二氯联苯胺(3,3'-dichlorobenzidine)	
20	3,3'-二甲氧基联苯胺(3,3'-dimethoxybenzidine)	
21	4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺) [4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline)]	