



中华人民共和国国家标准

GB 19601—2004

染料产品中 23 种有害芳香胺的 限量及测定

Limit and determination of 23 harmful aromatic amines in dye products

2004-11-23 发布

2005-12-01 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

本标准的全部技术内容为强制性。

本标准的附录 A 和附录 B 均为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国染料标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：国家染料质量监督检验中心（沈阳化工研究院）、上海染料研究所有限公司、中国乐斯化学公司。

本标准主要起草人：沈日炯、郁乃祥、张以永、陈呈新。

引 言

随着人们的环保和健康意识的不断加强,经某些染料染色的纺织品在特殊条件下能分解产生多种对人体有害(致癌)的芳香胺问题亦愈来愈引起人们的重视。目前世界许多国家对此都进行了严格的限制。要控制纺织品中有害芳香胺含量最直接的方法是控制用于染色的染料产品中有害芳香胺的量。本标准在制定中参考了国际纺织品生态研究和检测协会 Oeko-Tex 标准 100 及德国联邦消费者卫生保护和兽医药研究院《染色纺织品上禁用偶氮染料检验方法》、德国标准 DIN 53316:1997《皮革检验 皮革中某些偶氮色素的测定》等方法,用气相色谱/质谱联用等分析方法测定染料产品中 23 种有害芳香胺,为染料产品中有害芳香胺化合物的检测提供了可靠的依据,对染料产品中有害芳香胺的含量进行了限制。

染料产品中 23 种有害芳香胺的 限量及测定

1 范围

本标准规定了染料产品中有害芳香胺的允许限值及测定方法。

本标准适用于各类剂型的商品染料、染料制品、染料中间体和纺织印染助剂。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 要求

染料等产品中所含表 1 中的各项有害芳香胺的含量(质量分数)应 ≤ 150 mg/kg,其中染料制品中的液状染料、涂料色浆等的有害芳香胺的限量应按其固含量进行折算。

表 1 有害芳香胺目录

序号	芳香胺名称	化学文摘编号	毒性
1	4-氨基联苯(4-aminodiphenyl)	92-67-1	MAK III A1
2	联苯胺(benzidine)	92-87-5	MAK III A1
3	4-氯邻甲苯胺(4-chloro-2-toluidine)	95-69-2	MAK III A1
4	2-萘胺(2-naphthylamine)	91-59-8	MAK III A1
5	对氯苯胺(<i>p</i> -chloroaniline)	106-47-8	MAK III A2
6	2,4-二氨基苯甲醛(2,4-diaminoanisole)	615-05-4	MAK III A2
7	4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-Diaminodiphenylmethane)	101-77-9	MAK III A2
8	3,3'-二氯联苯胺(3,3'-dichlorobenzidine)	91-94-1	MAK III A2
9	3,3'-二甲氧基联苯胺(3,3'-dimethoxybenzidine)	119-90-4	MAK III A2
10	3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-dimethylbenzidine)	119-93-7	MAK III A2
11	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane)	838-88-0	MAK III A2
12	2-甲氧基-5-甲基苯胺(<i>p</i> -cresidine)	120-71-8	MAK III A2
13	3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline))	101-14-4	MAK III A2
14	4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-oxydianiline)	101-80-4	MAK III A2
15	4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-thiodianiline)	139-65-1	MAK III A2
16	邻甲苯胺(<i>o</i> -toluidine)	95-53-4	MAK III A2

表 1 (续)

序号	芳香胺名称	化学文摘编号	毒性
17	2,4-二氨基甲苯(2,4-toluylenediamine)	95-80-7	MAK III A2
18	2,4,5-三甲基苯胺(2,4,5-trimethylaniline)	137-17-7	MAK III A2
19	2-氨基-4-硝基甲苯(2-amino-4-nitrotoluene)	99-55-8	MAK III A2
20	邻氨基偶氮甲苯(<i>o</i> -aminoazotoluene)	97-56-3	MAK III A2
21	邻甲氧基苯胺(邻氨基苯甲醛)(<i>o</i> -anisidine)	90-04-0	MAK III A2
22	2,4-二甲苯胺(2,4-xylydine)	95-68-1	MAK III A2
23	2,6-二甲苯胺(2,6-xylydine)	87-62-7	MAK III A2

4 测定方法

本方法所用试剂均为分析纯试剂,所用水均应符合 GB/T 6682 中三级水的要求。检验结果的判定按 GB/T 1250—1989 中 5.2 修约值比较法进行。

4.1 原理

染料样品在柠檬酸盐缓冲溶液(pH=6.0)介质中用连二亚硫酸钠还原分解,用柱提取或溶剂直接萃取溶液中的芳香胺,浓缩后,用气相色谱/质谱联用仪等方法进行检测。

4.2 试剂和材料

4.2.1 柠檬酸盐缓冲溶液:0.06 mol/L 水溶液 pH=6。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。

4.2.2 连二亚硫酸钠溶液:200 g/L 水溶液,用时取固体连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的质量分数 $\geq 85\%$)用二次新鲜蒸馏水制备。

4.2.3 氢氧化钠溶液:1 mol/L 水溶液。

4.2.4 乙醚:使用时必须净化,取 500 mL 乙醚,加入 100 mL 硫酸亚铁溶液(50 g/L 水溶液)振摇,并去水层,于全玻璃装置中重蒸馏,收集 33.5℃~34.5℃ 馏份。

4.2.5 盐酸溶液:1 mol/L 水溶液。

4.2.6 100 g/L 无水碳酸钠溶液。

4.2.7 三氯甲烷。

4.2.8 冰乙酸。

4.2.9 乙酸乙酯。

4.2.10 甲醇。

4.2.11 芳香胺标准参考物质:已知成份的 23 种禁用芳香胺(见表 1)。

4.2.12 芳香胺标准溶液:用甲醇对上述各芳香胺分别配成浓度为 0.6 g/L 的标准溶液,使用时,根据需要,再用甲醇稀释至适当浓度的标准工作液。这些胺类的标准溶液都须保存在棕色瓶中,并可放入少量无水亚硫酸钠,置于冰箱冷冻室中可保存两周以上。

4.2.13 硅藻土: Celite 30~80(单位),(或效果相当的其他牌号硅藻土)于 600℃ 灼烧 4 h,冷却后贮于干燥器内备用。

4.2.14 提取柱:20 cm×2.5 cm(内径)玻璃柱,具有活塞能控制流速。填充时,先在底部垫少许玻璃棉,然后加入 20 g 硅藻土(4.2.13)轻击玻璃柱,使填充结实。

4.2.15 容量瓶:1 mL、2 mL、10 mL、25 mL、1 000 mL。

4.2.16 移液管:1 mL、5 mL、25 mL。

4.2.17 分液漏斗:60 mL。

- 4.2.18 磨口具塞锥形瓶;100 mL。
 4.2.19 微量注射器;10 μ L。
 4.2.20 磨口具塞离心管;10 mL。
 4.2.21 平底烧杯;100 mL。
 4.2.22 磨口圆底烧瓶;100 mL。

4.3 仪器和设备

- 4.3.1 气相色谱仪/质谱联用仪(GC/MS)。
 4.3.2 气相色谱仪;配有氢火焰离子化检测器(FID)或氮磷检测器(NPD)。
 4.3.3 水浴锅;能控制温度($\pm 2^\circ\text{C}$)。
 4.3.4 离心机;4 000 r/min。
 4.3.5 旋涡混合器。
 4.3.6 超声波发生器。

4.4 试验步骤

4.4.1 试样的前处理

称取 0.1 g(准确至 0.000 1 g)染料试样,置于 100 mL 带磨口塞的锥形瓶中(4.2.18),加入 17.0 mL 柠檬酸盐缓冲溶液,盖上塞子,将锥形瓶放入(70 ± 2) $^\circ\text{C}$ 的水浴锅内约 15 min,不时地摇动,尽量使试样完全溶解。取下反应器塞,加入 3.0 mL 连二亚硫酸钠溶液,立即盖上瓶塞,摇匀,将锥形瓶再次放入(70 ± 2) $^\circ\text{C}$ 水浴锅内保持 30 min,并不时摇动使其充分还原,还原后取出反应器,在 2 min 内冷却至室温。然后可采用下列任何一种方法进行分离:

第一种方法分离:用 100 g/L 无水碳酸钠溶液,将反应物调至 pH 为 8~9。然后分三次萃取,每次 20 mL 三氯甲烷溶液。将萃取液在旋涡混合器或超声波发生器中混合均匀后,在 60 mL 分液漏斗中分层萃取,在第一次萃取液中加入 2~4 滴冰醋酸进行酸化,将三次萃取液收集于 100 mL 烧杯中。

第二种方法分离:将反应物全部移入预先加入 1 mL 氢氧化钠溶液的锥形瓶中(4.2.18),混匀,将其全部倒入提取柱中,任其吸收 15 min。然后分四次,每次用 20 mL 乙醚依次冲洗装裂解物的反应锥形瓶和上述装提取物的锥形瓶,每次洗涤后将冲洗液倒入提取柱中。提取液流速控制在 (3~4)mL/min,将分离得到的乙醚提取液收集在圆底烧瓶(4.2.22)中,在有机相里滴加 4~5 滴冰醋酸酸化。

将以上两种分离方法收集到的液体分别在 40 $^\circ\text{C}$ 下浓缩至干后立即用少量乙酸乙酯溶液(4.2.9)洗涤干涸残渣,并转移到 1 mL 容量瓶中。立即将此乙酸乙酯溶液进行气相色谱/质谱定量分析。

非水溶性染料在试样处理前可以加入 3 mL~5 mL 丙酮,使其均匀分散在缓冲溶液中,然后按照本标准的 4.4.1 进行处理。

4.4.2 标准工作液制备

在分析试样的同时,取 1 mL 合适浓度的芳香胺标准溶液(4.2.12),加入 15 mL 预热至(70 ± 2) $^\circ\text{C}$ 的柠檬酸盐缓冲液,以后按处理试样的操作步骤(4.4.1)进行分析和分析。所得峰高或面积,与样液的峰高或面积对比,计算试样中芳香胺含量。

4.4.3 定性

4.4.3.1 气相色谱/质谱分析

气相色谱/质谱操作条件举例

气相色谱毛细管柱:DB-5 30 m \times 0.32 mm(内径) \times 膜厚 0.30 μ m 或相当者;

进样口温度:280 $^\circ\text{C}$;

质谱接口温度:270 $^\circ\text{C}$;

柱温:60 $^\circ\text{C}$ (1 min) $\xrightarrow{8^\circ/\text{min}}$ 220 $^\circ\text{C}$ (4 min) $\xrightarrow{2^\circ/\text{min}}$ 280 $^\circ\text{C}$ (5 min);

载气:氮气,流量:1 mL/min;
质量扫描范围:(35~350) amu;
离化方式:EI;
离化电压:70 eV;
进样量:1 μL;
进样方式:不分流进样;
取浓缩定容的样液 1 μL 注入色谱仪,按照以上条件操作。

4.4.3.2 气相色谱/氢火焰离子化检测器(GC/FID)或气相色谱/氮磷检测器(GC/NPD)分析

气相色谱操作条件举例

气相毛细管色谱柱:DB-5 30 m×0.32 mm(内径)膜厚0.30 μm 或相当者;
进样口温度:280℃;
检测器温度:280℃;

柱温:50℃(1 min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃(10 min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280℃(5 min);

载气:氮气(或氦气),流量:1 mL/min;
进样量:1 μL;
进样方式:不分流进样。

4.4.4 定量方法

外标法。

4.4.4.1 操作

在测定试样的同时,取处理过的标准工作液(4.4.2),在相同的 GC/MS 或 GC 操作条件下进行测定。标准工作液进样体积与试样进样体积相同,标准工作液与试样尽可能穿插进样分析。操作条件见本标准的 4.4.3.1 或 4.4.3.2。

4.4.4.2 分析结果计算

试样中各种芳香胺的含量按式(1)计算:

$$w_i = \frac{A_i \cdot c_s \cdot V_i}{A_s \cdot m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- w_i ——试样中组分 i 的质量分数,单位为微克/克($\mu\text{g}/\text{g}$)或毫克/千克(mg/kg);
- A_i ——试样中组分 i 的峰面积或峰高,单位为毫伏秒($\text{mV} \cdot \text{s}$)或单位为毫伏(mV);
- A_s ——处理过的标准工作液中组分 i 的峰面积或峰高;单位为毫伏秒($\text{mV} \cdot \text{s}$)或单位为毫伏(mV);
- c_s ——处理过标准工作液中组分 i 的浓度,单位为微克/毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- V_i ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样量,单位为克(g)。

5 结果的表示

5.1 定性结果

对 GC/MS 的总离子流图上的每一组分进行质谱图解析(有标准参考物出峰保留时间的则可在相应的保留时间处处理质谱图,以 23 种芳香胺的标准谱图可作出某芳香胺的存在与否的判断)。必要时采用气相色谱(极性柱)或薄层色谱确认异构体并定量。

23 种有害芳香胺的保留时间见附录 A,有害芳香胺标准物总离子流图见附录 B。

注:23 种芳香胺中的邻氨基偶氮甲苯,测定时一般是以其还原后所产生的邻甲苯胺和 2,5-二氨基甲苯而被检出,2-氨基-4-硝基甲苯是以其还原产物 2,4-二氨基甲苯而被检出。

5.2 定量结果

根据计算公式(1)计算出某芳香胺的含量,结果以 mg/kg 表示。

5.3 试验报告

试验报告需给出试验过程的下述要点:

- 被检物的来源和名称、本标准编号、检验日期;
- 分离、检出和测定方法的说明、使用仪器的名称和型号;
- 芳香胺组分含量 > 150 mg/kg 时,报告中应写明被检物样品中所含禁用芳香胺的名称和检出量。

6 方法的可行性

6.1 方法的可行性即检测结果的准确性以标准样品的回收率表示。

取 1.0 mL 合适浓度的标准工作液置于 100 mL 具有磨口塞的锥形瓶中,加入 17 mL 柠檬酸缓冲液按处理试样的操作步骤进行处理和分析。23 种芳香胺的回收率必须符合表 2 的最低要求。

6.2 回收率按式(2)计算:

$$\text{回收率}(\%) = \frac{i \text{ 组分检出量}}{\text{加入 } i \text{ 组分量}} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

表 2 回收率表

序号	芳香胺名称	回收率/%
1	4-氨基联苯(4-aminodiphenyl)	70
2	联苯胺(benzidine)	70
3	4-氯邻甲苯胺(4-chloro-2-toluidine)	70
4	2-萘胺(2-naphthylamine)	70
5	对氯苯胺(<i>p</i> -chloroaniline)	70
6	2,4-二氨基苯甲醚(2,4-diaminoanisole)	20
7	4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-diaminodiphenylmethane)	70
8	3,3'-二氯联苯胺(3,3'-dichlorobenzidine)	70
9	3,3'-二甲氧基联苯胺(3,3'-dimethoxybenzidine)	70
10	3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-dimethylbenzidine)	70
11	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane)	70
12	2-甲氧基-5-甲基苯胺(<i>p</i> -residine)	70
13	3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲醚(4,4'-methylene-bis)(2-chloroaniline)	70
14	4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-oxydianiline)	70
15	4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-thiodianiline)	70
16	邻甲苯胺(<i>o</i> -toluidine)	50
17	2,4-二氨基甲苯(2,4-toluylenediamine)	50
18	2,4,5-三甲基苯胺(2,4,5-trimethylaniline)	70
19	2-氨基-4-硝基甲苯(2-amino-4-nitrotoluene)	70
20	邻氨基偶氮甲苯(<i>o</i> -aminoazotoluene)	70
21	邻甲氧基苯胺(邻氨基苯甲醚)(<i>o</i> -anisidine)	70
22	2,4-二甲基苯胺(2,4-xylylidine)	70
23	2,6-二甲基苯胺(2,6-xylylidine)	70

附录 A
(资料性附录)

23 种有害芳香胺的保留时间参考表

23 种有害芳香胺的保留时间参考表见表 A.1。

表 A.1

序号	芳香胺名称	化学文摘编号	毒性	保留时间
1	4-氨基联苯(4-aminodiphenyl)	92-67-1	MAK III A1	20'25"
2	联苯胺(benzidine)	92-87-52	MAK III A1	27'27"
3	4-氯邻甲苯胺(4-chloro-2-toluidine)	95-69-2	MAK III A1	13'05"
4	2-萘胺(2-naphthylamine)	91-59-8	MAK III A1	17'25"
5	对氯苯胺(<i>p</i> -chloroaniline)	106-47-8	MAK III A2	11'16"
6	2,4-二氨基苯甲醚(2,4-diaminoanisole)	615-05-4	MAK III A2	16'01"
7	4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-diaminodiphenylmethane)	101-77-9	MAK III A2	27'41"
8	3,3'-二氯联苯胺(3,3'-dichlorobenzidine)	91-94-1	MAK III A2	37'52"
9	3,3'-二甲氧基联苯胺(3,3'-dimethoxybenzidine)	119-90-4	MAK III A2	38'24"
10	3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-dimethylbenzidine)	119-93-7	MAK III A2	33'15"
11	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane)	838-88-0	MAK III A2	32'26"
12	2-甲氧基-5-甲基苯胺(<i>p</i> -cresidine)	120-71-8	MAK III A2	12'34"
13	3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-methylene-bis(2-chloroaniline))	101-14-4	MAK III A2	38'01"
14	4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-oxydianiline)	101-80-4	MAK III A2	27'11"
15	4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-thiodianiline)	139-65-1	MAK III A2	34'43"
16	邻甲苯胺(<i>o</i> -toluidine)	95-53-4	MAK III A2	8'41"
17	2,4-二氨基甲苯(2,4-toluylenediamine)	95-80-7	MAK III A2	14'32"
18	2,4,5-三甲苯胺(2,4,5-trimethylaniline)	137-17-7	MAK III A2	12'55"
19	2-氨基-4-硝基甲苯(2-amino-4-nitrotoluene)	99-55-8	MAK III A2	18'12"
20	邻氨基偶氮苯甲苯(<i>o</i> -aminoazotoluene)	97-56-3	MAK III A2	31'37"
21	邻甲氧基苯胺(邻氨基苯甲醚)(<i>o</i> -anisidine)	90-04-0	MAK III A2	10'45"
22	2,4-二甲基苯胺(2,4-xylidine)	95-68-1	MAK III A2	10'34"
23	2,6-二甲基苯胺(2,6-xylidine)	87-62-7	MAK III A2	10'34"

附录 B
 (资料性附录)
 有害芳香胺标准参考物总离子流图

有害芳香胺标准参考物总离子流图见图 B.1。

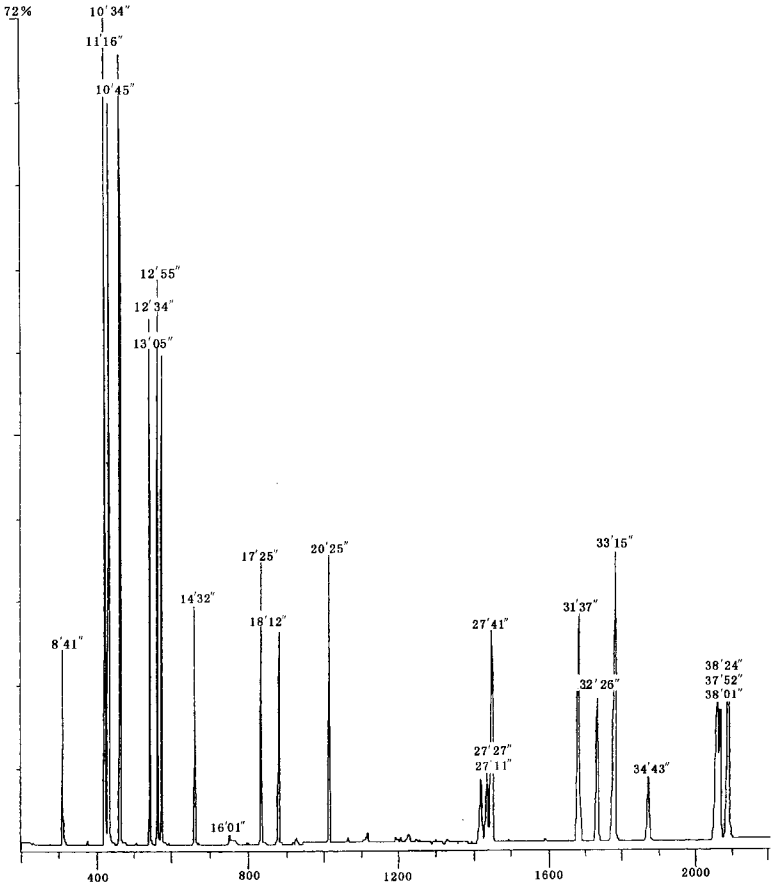


图 B.1