

ICS 71.100.01; 87.060.10

G 55

备案号: 54405—2016

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4963.1—2016

涂料印花色浆产品中有害物质的测定 第 1 部分: 23 种有害芳香胺的测定 气相色谱-质谱法

Determination of the content of harmful substances
in pigment printing paste products
Part 1: Determination of 23 harmful aromatic amines
Gas chromatography-mass spectrography

2016-04-05 发布

2016-09-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

HG/T 4963《涂料印花色浆产品中有害物质的测定》分为3个部分：

——第1部分：23种有害芳香胺的测定 气相色谱-质谱法；

——第2部分：4-氨基偶氮苯的测定 气相色谱-质谱法；

——第3部分：甲醛的测定。

本部分为HG/T 4963的第1部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国染料标准化技术委员会（SAC/TC134）归口。

本部分起草单位：沈阳化工研究院有限公司、上海油墨泗联化工有限公司、江苏丽王科技有限公司、国家染料质量监督检验中心。

本部分主要起草人：吕双、陈仕强、张晓明、姬兰琴、季浩、沈日炯。

涂料印花色浆产品中有害物质的测定

第1部分：23种有害芳香胺的测定 气相色谱-质谱法

警告——使用本部分的人员应有实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本部分规定了涂料印花色浆产品中有害芳香胺（见附录A）的测定方法。
本部分适用于各类剂型涂料印花色浆产品的测定。

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 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 原理

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，用有机溶剂直接萃取裂解溶液中的芳香胺，浓缩后，用气相色谱-质谱联用仪进行检测。

4 试验方法

4.1 一般规定

除非另有规定，仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中 4.3.3 修约值比较法进行。

4.2 试剂和材料

4.2.1 芳香胺标准品：已知含量的 23 种有害芳香胺（见附录 A）。

4.2.2 乙醚。

4.2.3 三氯甲烷。

4.2.4 丙酮。

4.2.5 柠檬酸盐缓冲溶液：0.06 mol/L 水溶液，pH=6。

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

4.2.6 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 [Na₂S₂O₄ 含量≥85 %（质量分数）] 溶于水中制备。

4.2.7 无水碳酸钠溶液：200 g/L。

HG/T 4963.1—2016

4.2.8 容量瓶：10 mL，25 mL。

4.2.9 刻度移液管：1 mL，5 mL。

4.2.10 分液漏斗：60 mL。

4.2.11 磨口具塞锥形瓶：100 mL。

4.3 仪器和设备

4.3.1 天平：精度 0.000 01 g。

4.3.2 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS)。

4.3.3 恒温水浴：温度范围为室温~100 °C。

4.3.4 氮吹仪。

4.4 标准溶液的配制

4.4.1 单一标准溶液的配制

分别称取附录 A 所列的标准物质各 0.01 g (精确至 0.000 01 g)，用三氯甲烷溶解并定容至 10 mL 容量瓶中，配制成单一标准溶液。单一标准溶液需放置在冰箱冷冻室中保存，有效期为 1 年。

4.4.2 混合标准溶液的配制

吸取本部分 4.4.1 中芳香胺单一标准溶液 (附录 A 中物质) 各 1.0 mL 至 25 mL 容量瓶中，用三氯甲烷稀释至刻度。此溶液为混合标准溶液母液。

测定样品时，准确移取 0.1 mL~5.0 mL 母液至 10 mL 容量瓶中，用三氯甲烷定容至刻度，配制成与样品中目标化合物浓度相近的混合标准溶液。

4.5 分析步骤

4.5.1 样品的前处理

称取 0.1 g (精确至 0.000 1 g) 试样，置于 100 mL 带磨口锥形瓶中，加入 12 mL 柠檬酸盐缓冲溶液，盖上塞子。将锥形瓶放入 70 °C±2 °C 的水浴锅内预热约 15 min，不时地摇动，使试样尽量完全溶解。此时配制连二亚硫酸钠溶液。预热后，取出锥形瓶，在每个瓶中加入 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 °C±2 °C 水浴锅内，保持 30 min，并不时地摇动，使其充分还原。还原后取出锥形瓶，用冷水使其快速降温至室温，用无水碳酸钠溶液调 pH 值为 8~9。在分液漏斗中用无水乙醚分 3 次萃取，每次 10 mL。萃取液收集到 50 mL 烧杯中，加入约 0.5 mL 乙酸乙酯、约 0.5 g 无水亚硫酸钠 (抗氧化剂) 和约 0.5 g 无水硫酸钠 (干燥剂)，于红外灯下加热，使乙醚溶液温和均匀沸腾 (也可以采用氮吹仪对样品进行浓缩)。所剩溶液略少于 1 mL 时转移到有刻度的小样品瓶中，用乙酸乙酯定容至 1.0 mL。标样在同样条件下处理后测定回收率。

非水溶性染料样品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，然后按照本方法进行处理。

4.5.2 色谱分析

4.5.2.1 气相色谱-质谱联用仪操作条件

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。采用下列参数 (见表 1) 已被证明对测试是合适的。

表 1 气相色谱-质谱联用仪操作条件

控制参数	操 作 条 件
色谱柱	50 %苯基甲基聚硅氧烷固定相的毛细管柱，如：DB-17MS，30 m×0.25 mm×0.25 μm。或能达到同等分离效果的其他毛细管柱
进样口温度/℃	300
载气	氦气(99.999 %)
流量/(mL/min)	1.0
进样体积/μL	1.0
进样方式	无分流进样
柱温	初始温度 80 ℃，保持 3 min；然后以 5 ℃/min 的速率升温至 180 ℃，保持 8 min；再以 15 ℃/min 的速率升温至 250 ℃，保持 0 min；最后以 3 ℃/min 的速率升温至 280 ℃，保持 10 min
离子源温度/℃	230
四极杆温度/℃	150

可根据仪器设备不同，选择最佳分析条件。

4.5.2.2 操作

根据试样中被测物含量的情况，选取浓度相近的混合标准溶液进行测定。按上述色谱分析条件分别取 1.0 μL 试样溶液和标准溶液进样测定，所得的气相色谱-质谱总离子流图参见附录 B，通过特征离子峰进行目标化合物的定性（必要时可采用其他分析方法进行目标化合物的确认），使用峰面积外标法进行定量。

4.5.3 结果计算

试样中有害芳香胺的含量以质量分数 w_i 计，数值用 mg/kg 表示，按公式（1）计算：

$$w_i = \frac{A_i c_i V}{A_s m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- A_i ——试样溶液中有害芳香胺目标离子的峰面积；
- A_s ——标准溶液中有害芳香胺目标离子的峰面积；
- c_i ——标准溶液中有害芳香胺的浓度的数值，单位为微克每毫升（μg/mL）；
- V ——试样溶液最终定容的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- m ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

计算结果保留到整数位。

4.5.4 谱图

使用本方法测定的有害芳香胺气相色谱-质谱总离子流图参见附录 B。

HG/T 4963.1—2016

5 最小定量限、回收率和精密度

5.1 最小定量限

本方法的最小定量限为 10 mg/kg，低于此限度时检测结果为未检出。

5.2 回收率

采用标准加入法，将 1 mL 标准混合溶液加入到 0.1 g 经本方法测定确定不含有有害芳香胺的样品中，按第 4 章操作，测得的有害芳香胺回收率应在 70 %~130 %之间。

5.3 精密度

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 30 %。

6 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

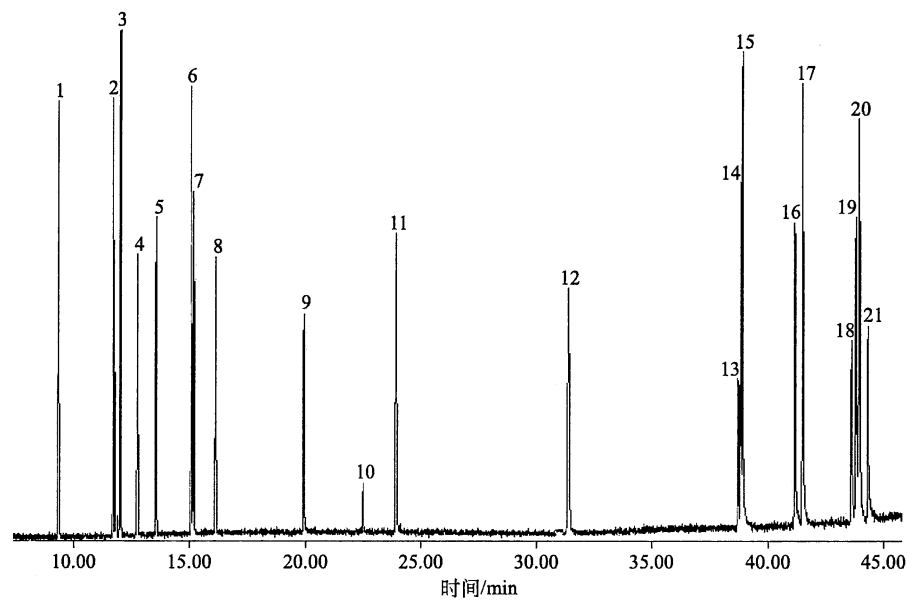
- a) 试样描述；
- b) 使用的标准；
- c) 测定结果；
- d) 偏离标准的差异；
- e) 试验日期。

附 录 A
(规范性附录)
有害芳香胺目录

表 A. 1 有害芳香胺名称及相关信息

序号	芳香胺名称	《化学文摘》编号	毒 性	定量离子
1	4-氨基联苯(4-Aminodiphenyl)	92-67-1	MAK Ⅲ A1	169
2	联苯胺(Benzidine)	92-87-5	MAK Ⅲ A1	184
3	4-氯邻甲苯胺(4-Chloro-2-toluidine)	95-69-2	MAK Ⅲ A1	141
4	2-萘胺(2-Naphthylamine)	91-59-8	MAK Ⅲ A1	143
5	对氯苯胺(<i>p</i> -Chloroaniline)	106-47-8	MAK Ⅲ A2	127
6	2,4-二氨基苯甲醚(2,4-Diaminoanisole)	615-05-4	MAK Ⅲ A2	123
7	4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-Diaminodiphenylmethane)	101-77-9	MAK Ⅲ A2	198
8	3,3'-二氯联苯胺(3,3'-Dichlorobenzidine)	91-94-1	MAK Ⅲ A2	252
9	3,3'-二甲氧基联苯胺(3,3'-Dimethoxybenzidine)	119-90-4	MAK Ⅲ A2	244
10	3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-Dimethylbenzidine)	119-93-7	MAK Ⅲ A2	212
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	231
12	2-甲氧基-5-甲基苯胺(<i>p</i> -Cresidine)	120-71-8	MAK Ⅲ A2	122
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	226
14	4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-Oxydianiline)	101-80-4	MAK Ⅲ A2	200
15	4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-Thiodianiline)	139-65-1	MAK Ⅲ A2	216
16	邻甲苯胺(<i>o</i> -Toluidine)	95-53-4	MAK Ⅲ A2	107
17	2,4-二氨基甲苯(2,4-Toluylenediamine)	95-80-7	MAK Ⅲ A2	122
18	2,4,5-三甲基苯胺(2,4,5-Trimethylaniline)	137-17-7	MAK Ⅲ A2	120
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(邻氨基苯甲醚)(<i>o</i> -Anisidine)	90-04-0	MAK Ⅲ A2	108
22	2,4-二甲基苯胺(2,4-Xylidine)	95-68-1	MAK Ⅲ A2	121
23	2,6-二甲基苯胺(2,6-Xylidine)	87-62-7	MAK Ⅲ A2	121
注 1: 2-氨基-4-硝基甲苯经本方法处理后分解为 2,4-二氨基甲苯, 邻氨基偶氮甲苯分解为邻甲苯胺和 2,5-二氨基甲苯。				
注 2: 可根据不同的仪器设备和样品基质情况, 选择适宜的定量离子。				

附 录 B
(资料性附录)
有害芳香胺谱图



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

图 B.1 有害芳香胺气相色谱-质谱总离子流图