

ICS 71.100.01; 87.060.10

G 55

备案号: 54406—2016

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4963.2—2016

涂料印花色浆产品中有害物质的测定 第2部分: 4-氨基偶氮苯的测定 气相色谱-质谱法

Determination of the content of harmful substances
in pigment printing paste products
Part 2: Determination of 4-aminoazobenzene
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2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：上海油墨泗联化工有限公司、江苏丽王科技有限公司、沈阳化工研究院有限公司、国家染料质量监督检验中心。

本部分主要起草人：陈仕强、吕双、张晓明、沈日炯。

涂料印花色浆产品中有害物质的测定

第2部分：4-氨基偶氮苯的测定 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

本部分规定了采用气相色谱-质谱法（GC-MS）检测涂料印花色浆产品中4-氨基偶氮苯（见附录A）的方法。

本部分适用于各类剂型涂料印花色浆产品中4-氨基偶氮苯的测定。

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

样品在弱碱性介质中用连二亚硫酸钠还原裂解，通过控制裂解温度与裂解时间使4-氨基偶氮苯的偶氮键不断裂。用溶剂萃取裂解液中的4-氨基偶氮苯，浓缩后，用气相色谱-质谱联用仪进行检测，使用特征离子峰面积外标法定量。

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 氯化钠。

4.2.2 氢氧化钠溶液：20 g/L。

4.2.3 丙酮。

4.2.4 连二亚硫酸钠（保险粉）。

4.2.5 无水亚硫酸钠。

4.2.6 无水硫酸钠。

4.2.7 无水乙醚：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，弃去水层，于全玻璃装置中重蒸馏，收集33.5℃～34.5℃馏分。

HG/T 4963. 2—2016

- 4.2.8 乙酸乙酯。
- 4.2.9 4-氨基偶氮苯标准品：纯度 $\geq 98\%$ （质量分数）。
- 4.2.10 标准储备溶液：称取适量 4-氨基偶氮苯标准品，用甲醇溶解并配制成约 1.0 mg/mL 的标准储备溶液。标准储备溶液密封并保存于 0℃~4℃冰箱中，有效期 6 个月。
- 4.2.11 标准工作溶液：根据需要用甲醇稀释标准储备溶液成适当浓度的标准工作溶液。标准工作溶液密封并保存于 0℃~4℃冰箱中，有效期 1 个月。

4.3 仪器和设备

- 4.3.1 气相色谱仪：配有质量选择检测器（MSD）。
- 4.3.2 微量注射器：10 μ L。
- 4.3.3 恒温水浴：温度范围为室温~100℃。
- 4.3.4 提取器：由硬质玻璃制成，管状，具有磨口和瓶塞，50 mL。
- 4.3.5 氮吹仪。

4.4 样品的前处理

准确称取 0.1 g（精确至 0.1 mg）样品（液体样品取 1 mL）于提取器中，加入 7 g 氯化钠，再加入 9 mL 氢氧化钠溶液，充分浸润溶解（如果样品不易溶解，可加入 5 mL 丙酮），摇匀后加入 0.2 g 保险粉，充分振荡，溶解。于 40℃ \pm 2℃水浴中保温 30 min，间歇摇动试管，使样品裂解。冷却至室温。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（抗氧剂）和无水硫酸钠（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（如有固体沉淀或悬浮物，可用 0.45 μ m 聚四氟乙烯薄膜过滤头进行过滤）。标样在同样条件下处理后测定回收率。

4.5 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 \times 0.25 mm \times 0.25 μ m。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	氮气(99.999 %)
流量/(mL/min)	1.0
进样体积/ μ L	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。

4.6 测定步骤

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，使用峰面积外标法进行定量。

4.7 结果计算

试样中 4-氨基偶氮苯的含量以质量分数 w 计，数值用 mg/kg 表示，按公式（1）计算：

$$w = \frac{A_c V}{A_s m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- A ——试样溶液中 4-氨基偶氮苯目标离子的峰面积；
- A_s ——标准溶液中 4-氨基偶氮苯目标离子的峰面积；
- c ——标准溶液中 4-氨基偶氮苯的浓度的数值，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 ——最终样液代表的试样的质量的数值，单位为克（g）。

计算结果保留到整数位。

4.8 谱图

使用本方法测定的 4-氨基偶氮苯气相色谱-质谱总离子流图和 4-氨基偶氮苯的标准质谱图参见附录 B。

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 1.0 mL 标准工作溶液加入到 0.1 g 经本方法测定确定不含有 4-氨基偶氮苯的染料产品中，按第 4 章操作，测得的各种 4-氨基偶氮苯回收率应在 80 %~120 %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) 试验结果；
- d) 偏离标准的差异；
- e) 试验日期。

HG/T 4963.2—2016

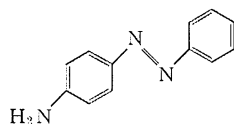
附 录 A
(规范性附录)
4-氨基偶氮苯基本信息

名称：4-氨基偶氮苯

分子式： $C_{12}H_{11}N_3$

相对分子质量：197.24（根据 2011 年国际相对原子质量）

结构式：

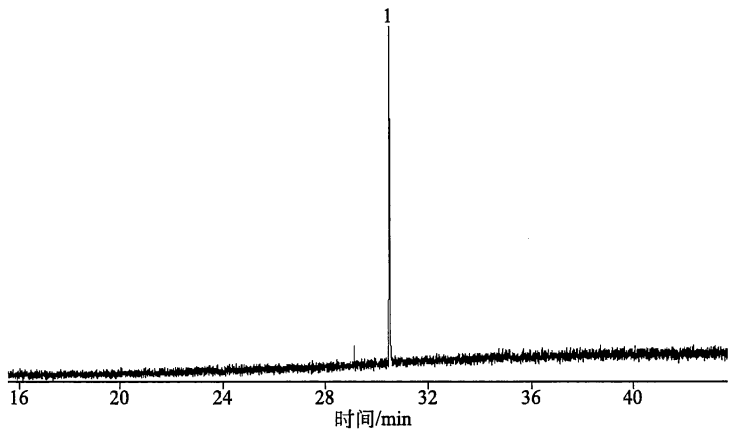


CAS RN：60-09-3

定量离子：92

定性离子：120, 197

附 录 B
(资料性附录)
4-氨基偶氮苯谱图



说明：
1——4-氨基偶氮苯。

图 B. 1 4-氨基偶氮苯标样的气相色谱-质谱总离子流图

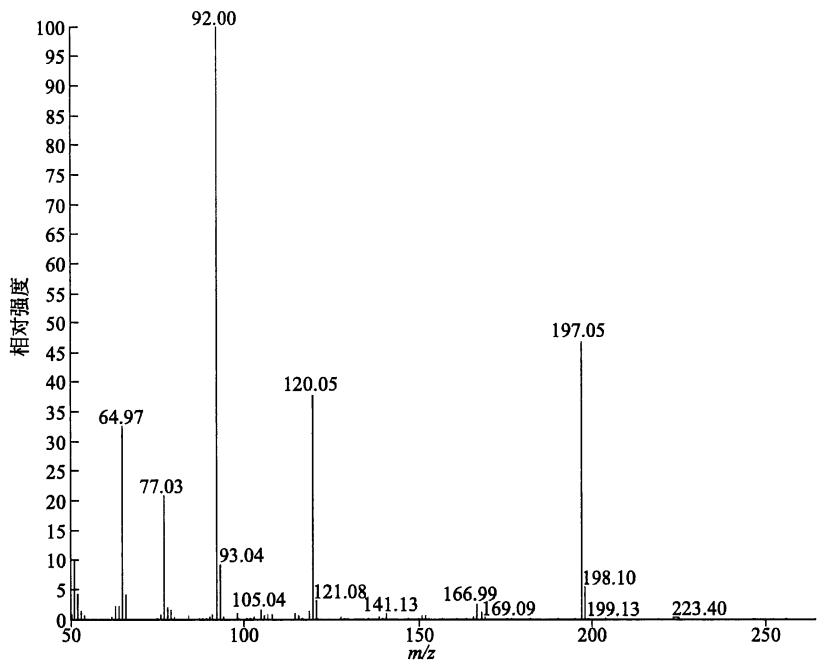


图 B. 2 4-氨基偶氮苯的标准质谱图 (NIST 2008)
