



# 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3786.1—2014

---

## 进出口纺织品中禁用偶氮染料快速 筛选方法

### 第 1 部分：气相色谱-质谱法

Rapid screening method of the banned azo colorants in textiles on import and  
export—Part 1: Gas chromatography-mass spectrometry method

2014-01-13 发布

2014-08-01 实施

---

中 华 人 民 共 和 国  
国家质量监督检验检疫总局 发 布

## 前 言

本部分为 SN/T 3786《进出口纺织品中禁用偶氮染料快速筛选方法》的第 1 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本部分起草单位：中华人民共和国江苏出入境检验检疫局、江苏省检验检疫科学技术研究院。

本部分主要起草人：丁友超、钱凯、王晓琼、吴丽娜、蔡建和、曹锡忠、周绍强、董绍伟、周静洁。

# 进出口纺织品中禁用偶氮染料快速 筛选方法

## 第 1 部分：气相色谱-质谱法

**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

SN/T 3786 的本部分规定了纺织品中在特定条件下可分解致癌芳香胺(见附录 A)的禁用偶氮染料的快速筛选方法。

本部分适用于进出口纺织品中禁用偶氮染料的快速筛选检测。

### 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 17592 纺织品 禁用偶氮染料的测定

GB/T 23344 纺织品 4-氨基偶氮苯的测定

EN 14362-1 纺织品 源于偶氮着色剂的特定芳香胺的测定方法 第 1 部分：使用特定的经纤维萃取和不经纤维萃取的偶氮着色剂的检测 (Textiles—Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants—Part 1: Detection of the use of certain azo colorants accessible with and without extracting the fibres)

EN 14362-3 纺织品 源于偶氮着色剂的特定芳香胺的测定方法 第 3 部分：可释放出 4-氨基偶氮苯的特定偶氮着色剂的检测 (Textiles—Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants—Part 3: Detection of the use of certain azo colorants, which may release 4-aminoazobenzene)

### 3 原理

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，用乙酸乙酯直接萃取后，用气相色谱-质谱联用仪(GC/MSD)检测。根据芳香胺的保留时间和质谱定性，以内标法定量。

### 4 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂应均为分析纯，水为符合 GB/T 6682 规定的三级水。

#### 4.1 甲醇。

4.2 乙酸乙酯。

4.3 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。

4.4 连二亚硫酸钠溶液(200 mg/mL):取连二亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  含量 $\geq 85\%$ ),用水溶解,新鲜制备。

4.5 无水硫酸钠。

4.6 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:此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 1 个月。

4.7 2,4,5-三氯苯胺内标储备液(1 000 mg/L):用甲醇或其他合适的溶剂配制。

注:此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 1 个月。

4.8 混合芳香胺标准工作溶液(20 mg/L):分别吸取芳香胺标准储备溶液(4.6)0.2 mL 置于同一容量瓶中,用乙酸乙酯定容至 10 mL。现配现用。

注:根据需要可配制其他合适的浓度。

4.9 内标工作液(2 mg/L):用乙酸乙酯定量稀释 2,4,5-三氯苯胺内标储备液(4.7),现配现用。

注:根据需要可配制其他合适的浓度。

4.10 混合标准工作溶液(2 mg/L):用内标工作溶液(4.9)将附录 A 所列的芳香胺标准物质分别配制成浓度为 2 mg/L 的混合标准工作溶液,现配现用。

注:根据需要可配制其他合适的浓度。

## 5 仪器和设备

5.1 反应器:管状,约 65 mL,由硬质玻璃制成,具密封塞。

5.2 恒温水浴:能控制温度( $70\pm 2$ ) °C。

5.3 机械振荡器:振荡频率约 150 次/min。

5.4 气相色谱-质谱联用仪(GC/MSD)。

## 6 分析步骤

### 6.1 试样的制备和处理

非聚酯纤维样品:取有代表性试样,剪成约 5 mm×5 mm 的碎片,混匀。从混匀样中称取 1.0 g(精确至 0.01 g)试样,置于反应器(5.1)中,加入 17 mL 预热到( $70\pm 2$ ) °C 的柠檬酸盐缓冲溶液(4.3),将反应器密闭,用力振摇,使所有试样浸于液体中,置于( $70\pm 2$ ) °C 的恒温水浴中保温 20 min。然后打开反应器,加入 3.0 mL 连二亚硫酸钠溶液(4.4),并立即密闭振摇,再将反应器于( $70\pm 2$ ) °C 水浴中保温 20 min,取出后 2 min 内冷却至室温。

聚酯纤维样品:参照附录 B 的方法进行。

注:样液冷却至室温后应及时进行萃取处理,间隔时间不宜超过 5 min。

### 6.2 萃取

向反应器中准确加入 10 mL 2,4,5-三氯苯胺内标工作液(4.9),将反应器密闭,用力振摇混匀后于机械振荡器(5.3)中沿轴向振荡 10 min,静置,再加入约 1 g 无水硫酸钠(4.5),待两相分层后,取上层清液进行 GC/MSD 分析。

注 1:若 GC/MSD 难以达到对各种芳香胺的 0.5 mg/L 的测定低限,可采用 5 mL 2,4,5-三氯苯胺内标工作液提取。

注2:若两相分层不好,可进行离心处理;若有机相浑浊或不清亮,可取上层清液过0.45 μm有机滤膜;若样品基质复杂,干扰严重,可按GB/T 17592或EN 14362规定的方法萃取。

注3:试样溶液应及时进行仪器分析,如果在24 h内不能完成进样,需置于冰箱冷冻室中保存。

### 6.3 气相色谱-质谱分析

#### 6.3.1 GC/MSD 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通用参数。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-35MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm,或相当者;
- b) 进样口温度:250 ℃;
- c) 柱温:60 ℃ (1 min)  $\xrightarrow{15\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$  220 ℃ (0 min)  $\xrightarrow{25\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$  260 ℃ (2 min)  $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$  280 ℃ (5 min);
- d) 质谱接口温度:280 ℃;
- e) 质量扫描范围:50 amu~300 amu;
- f) 进样方式:不分流进样,1.0 min后开阀;
- g) 载气:氦气(≥99.999%),流量:1.0 mL/min;
- h) 进样量:1 μL;
- i) 离子源:电子轰击离子源(EI);
- j) 电离能量:70 eV。

#### 6.3.2 GC/MSD 分析

分别取1 μL混合标准工作溶液(4.10)和样品溶液(6.2)注入色谱仪,按6.3.1条件测试并分析。通过比较试样与标样的保留时间及组分的质谱进行定性分析。

根据混合标准工作溶液和样品测试溶液中芳香胺及内标物的峰面积值,用内标法定量分析。可选用选择离子方式进行定量,特征离子见附录A。

注1:也可使用分析仪器工作站中的分析软件进行定性和定量分析。

注2:采用上述分析条件时,芳香胺标准物的GC/MSD总离子流图参见附录C。

## 7 结果计算和表示

### 7.1 结果计算

见式(1):

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

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;

$c_i$  ——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(10 mL),单位为毫升(mL);

$A_{isc}$  ——标准溶液中内标的峰面积;

$A_{is}$  ——标准工作溶液中芳香胺*i*的峰面积;

$m$  ——试样量,单位为克(g);

$A_{iss}$  ——样液中内标的峰面积。

## SN/T 3786.1—2014

试验结果以各种芳香胺的检测结果分别表示,计算结果表示到小数点后一位。

### 7.2 结果判断与表示

当芳香胺的检测结果小于 5.0 mg/kg,可直接判断为未检出;当致癌芳香胺的测试结果大于或等于 5.0 mg/kg,用 GB/T 17592、EN 14362-1 或其他合适的方法重新检测。

如检出苯胺和/或 1,4-苯二胺,应按 GB/T 23344、EN 14362-3 或其他合适的方法重新检测。

## 8 测定低限、回收率和精密度

### 8.1 测定低限

本方法对各种芳香胺的测定低限均为 5.0 mg/kg。

### 8.2 回收率

在 5 mg/kg~100 mg/kg 的添加水平下,表 A.1 中,8 号芳香胺的回收率应不低于 20%,18 号和 19 号芳香胺回收率应不低于 50%,1~4、7、9~17、20~21、23~24 号芳香胺的回收率应不低于 70%。

### 8.3 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均不大于这两个测定值的算术平均值的 10%,以大于这两个测定值的算术平均值的 10%情况不超过 5%为前提。

## 9 试验报告

试验报告至少应给出下述内容:

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



附 录 A  
(规范性附录)

芳香胺名称及其标准物的 GC/MSD 定性选择特征离子

表 A.1 芳香胺名称及其标准物的 GC/MSD 定性选择特征离子

序号	芳香胺名称	CAS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- <i>o</i> -toluidine)	95-69-2	141
4	2-萘胺(2-naphthylamine)	91-59-8	143
5	邻氨基偶氮甲苯( <i>o</i> -aminoazotoluene)	97-56-3	
6	5-硝基-邻甲苯胺(5-nitro- <i>o</i> -toluidine)	99-55-8	
7	对氯苯胺( <i>p</i> -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( <i>p</i> -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( <i>o</i> -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/2-甲氧基苯胺( <i>o</i> -anisidine/2-methoxyaniline)	90-04-0	123
22	4-苯基偶氮苯胺/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
25	苯胺(aniline)	62-53-3	93
26	1,4-苯二胺(1,4-diaminobenzene)	106-50-3	108
27	2,4,5-三氯苯胺(2,4,5-trichloroaniline)	636-30-6	195

注 1: 芳香胺 1~24 号为禁用的致癌芳香胺。

注 2: 经本方法检测, 邻氨基偶氮甲苯(5 号)分解为邻甲苯胺, 5-硝基-邻甲苯胺(6 号)分解为邻甲苯胺和 2,4-二氨基甲苯(19 号), 4-氨基偶氮苯(22 号)分解为苯胺(25 号)和/或 1,4-苯二胺(26 号)。

注 3: 2,4,5-三氯苯胺(27 号)为内标物。

SN/T 3786.1—2014

**附 录 B**  
(资料性附录)  
**聚酯纤维样品的预处理方法**

**B.1 试剂**

采用第 4 章所列及以下试剂：

- a) 二甲苯(异构体混合物)。
- b) 氯苯。

**B.2 仪器与设备**

B.2.1 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.2.2 超声波浴：频率 40 kHz。

**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 40 mm×5 mm 或其他合适大小的条状小片，混匀。从混匀样中称取 1.0 g (精确至 0.01 g)，用无色纱线扎紧，置于萃取装置中，使冷凝溶剂能从样品上流过。

**B.3.2 抽提**

加入 25 mL 二甲苯，加热使二甲苯微沸后抽提 45 min，或者用氯苯抽提 30 min。将抽提液冷却到室温，在真空旋转蒸发器上 60 °C~70 °C 浓缩干，得到少量残余物，残余物用 2 mL 的无水甲醇(4.1)转移到反应器(5.1)中。

**B.3.3 还原裂解**

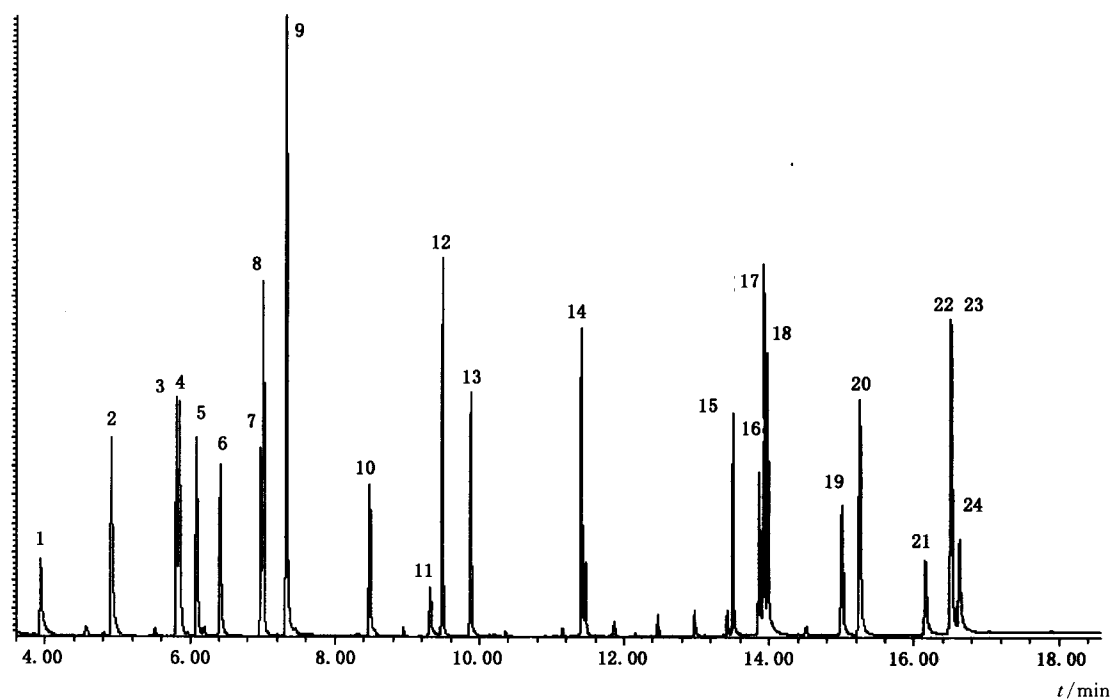
在上述反应器中加入 15 mL 预热到(70±2) °C 的缓冲溶液(4.3)，将反应器放入(70±2) °C 的超声波浴(B.2.2)中处理约 20 min，然后加入 3.0 mL 连二亚硫酸钠溶液(4.4)，并立即混合剧烈振摇以还原裂解偶氮染料，在(70±2) °C 水浴中保温 20 min，还原后 2 min 内冷却至室温。



## 附录 C

(资料性附录)

## 芳香胺标准物 GC/MSD 总离子流图



说明:

- 1 —— 苯胺;  
 2 —— 邻甲基苯胺;  
 3 —— 2,4-二甲基苯胺;  
 4 —— 2,6-二甲基苯胺;  
 5 —— 邻氨基苯甲醚;  
 6 —— 对氯苯胺;  
 7 —— 2-甲氧基-5-甲基苯胺;  
 8 —— 2,4,5-三甲苯胺;  
 9 —— 4-氯邻甲基苯胺;  
 10 —— 1,4-苯二胺;  
 11 —— 2,4-二氨基苯甲醚;  
 12 —— 2,4-二氨基甲苯;

- 13 —— 2-萘胺;  
 14 —— 2,4,5-三氯苯胺;  
 15 —— 4-氨基联苯;  
 16 —— 4,4'-二氨基二苯醚;  
 17 —— 联苯胺;  
 18 —— 4,4'-二氨基二苯甲烷;  
 19 —— 4,4'-二氨基二苯硫醚;  
 20 —— 3,3'-二甲基联苯胺;  
 21 —— 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷;  
 22 —— 3,3'-二氯联苯胺;  
 23 —— 3,3'-二甲氧基联苯胺;  
 24 —— 4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)。

图 C.1 芳香胺标准物 GC/MSD 总离子流图