



# 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3791—2014

---

## 电子电气产品中芳香族伯胺的测定 液相色谱-质谱法

Determination of the primary aromatic amines in the electrical  
and electronic products—High performance liquid  
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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国山东出入境检验检疫局、中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：叶曦雯、牛增元、罗忻、汤志旭、高永刚、许辉、张罡、周明辉。

# 电子电气产品中芳香族伯胺的测定

## 液相色谱-质谱法

### 1 范围

本标准规定了电子电气产品中 26 种芳香族伯胺的液相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于电子电气塑料部件中芳香族伯胺的测定。

### 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

### 3 方法提要

试样经有机溶剂超声溶解,甲醇沉淀聚合物基质,提取液经浓缩和净化后,液相色谱-质谱(LC-MS)测定和确证,外标法定量。

### 4 试剂和材料

除另有说明外,所用试剂应均为分析纯。水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 氢氧化钠。

4.2 丙酮:色谱纯。

4.3 二氯甲烷:色谱纯。

4.4 四氢呋喃:色谱纯。

4.5 甲醇:色谱纯。

4.6 乙腈:色谱纯。

4.7 正己烷:色谱纯。

4.8 盐酸( $\rho=1.38\text{ g/mL}\sim1.40\text{ g/mL}$ ):优级纯。

4.9 芳香族伯胺标准品:纯度大于或等于 98%,见附录 A。

4.10 甲酸:88%。

4.11 盐酸溶液:4 mol/L。

4.12 氢氧化钠溶液:4 mol/L。

4.13 甲醇-水混合溶液(1+1,体积比):等体积的甲醇和水互溶。

4.14 甲酸溶液:体积分数为 0.1%。

4.15 标准储备溶液:分别准确称取适量的芳香族伯胺标准品,用甲醇配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准储备液,置于棕色瓶中冷冻保存,保存期六个月。

4.16 基质标准工作溶液:根据需要用空白样品提取液将标准储备溶液稀释成适当浓度的基质标准工作溶液。参考线性范围:0.25 mg/L~10 mg/L。

## 5 仪器与设备

- 5.1 液相色谱-质谱仪:配有电喷雾离子源(ESI)。
- 5.2 超声波清洗器:工作频率 40 kHz。
- 5.3 氮吹仪。
- 5.4 液氮冷冻研磨机。
- 5.5 冷冻离心机:转速大于 3 000 r/min。
- 5.6 分析天平:感量为 0.01 g 和 0.1 mg。
- 5.7 玻璃试管:20 mL。
- 5.8 玻璃样品瓶:40 mL。
- 5.9 滤膜:0.22  $\mu\text{m}$ ,有机系。

## 6 分析步骤

### 6.1 试样制备

将试样剪碎至 5 mm×5 mm 以下的小块,再冷冻粉碎至粒径不超过 1 mm 的粉末,待用。

### 6.2 提取和净化

称取 1.0 g(精确至 0.01 g)试样于样品瓶(5.8)中,加入 10 mL 有机溶剂:丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物塑料(ABS)加丙酮(4.2),通用级聚苯乙烯(GPPS)、聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚醚砜(PES)塑料加二氯甲烷(4.3),聚氯乙烯(PVC)等其他塑料加四氢呋喃(4.4)。超声至样品完全溶解。对于不溶解的样品,加四氢呋喃(4.4)超声 30 min。

加入 20 mL 甲醇(4.5),振摇,沉淀聚合物基质。以 3 000 r/min,在 4  $^{\circ}\text{C}$  条件下离心 3 min,取 7.5 mL 上清液于 20 mL 玻璃试管(5.7)中,加入 50  $\mu\text{L}$  盐酸溶液(4.11)酸化,超声混匀,氮气吹干。沿试管壁加入 950  $\mu\text{L}$  甲醇-水混合溶液(4.13)涡旋溶解,加入 1 mL 正己烷(4.7)振摇,静置分层后,弃去上层正己烷,加入 50  $\mu\text{L}$  氢氧化钠溶液(4.12)涡旋混匀,溶液过滤膜后,用液相色谱-质谱仪测定。

### 6.3 测定

#### 6.3.1 液相色谱条件

由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出液相色谱-质谱分析的通用参数。设定的参数应保证色谱测定时被测组分与其他组分能够得到有效分离,下列给出的参数证明是可行的。

液相色谱条件为:

- a) 色谱柱:ZORBAX Eclipse XDB- $\text{C}_{18}$  柱<sup>1)</sup>,250 mm×4.6 mm,5  $\mu\text{m}$ ,或相当者;
- b) 流动相:0.1%甲酸溶液(4.14)和乙腈(4.6),梯度洗脱,参考梯度条件见表 1;
- c) 流速:0.6 mL/min;
- d) 柱温:30  $^{\circ}\text{C}$ ;
- e) 进样量:5  $\mu\text{L}$ 。

---

1) ZORBAX Eclipse XDB- $\text{C}_{18}$  柱是由 Agilent 公司提供产品的商品名。给出这一信息是为了方便本标准的使用者,并不表示对该产品的认可。如果其他等效产品具有相同的效果,则可使用这些等效产品。

表 1 液相色谱梯度洗脱程序

时间/min	0.1%甲酸溶液/%	乙腈/%	递变方式
0	95	5	—
8.00	95	5	—
12.00	65	35	线性
15.00	65	35	—
25.00	10	90	线性
30.00	10	90	—
30.10	95	5	线性
40.00	95	5	—

6.3.2 质谱条件

质谱条件为：

- a) 离子源：电喷雾离子源；
- b) 扫描方式：正离子扫描；
- c) 检测方式：选择离子监测(SIM)；
- d) 毛细管电压：+4.0 kV；
- e) 雾化气压力：40 psi(0.207 MPa)；
- f) 碎裂电压：参见表 B.1；
- g) 干燥气流速：11 L/min；
- h) 干燥气温度：320 ℃；
- i) 特征离子：参见表 B.1。

6.3.3 液相色谱-质谱分析及阳性结果确证

根据样液中被测物含量情况，选定浓度相近的基质标准工作溶液。对基质标准工作溶液与样液等体积参插进样测定，基质标准工作溶液和待测样液中芳香族伯胺的响应值均应在仪器检测的线性范围内，根据色谱峰面积用外标法定量。在上述液相色谱-质谱条件下，26 种芳香族伯胺标准溶液的选择离子色谱图参见图 C.1。

如果样液与基质标准工作溶液的选择离子色谱图中，在相同保留时间有色谱峰出现，则根据表 B.1 芳香族伯胺的特征离子及其丰度比对其进行定性确证，允许的偏差见表 2。

表 2 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%~50%	>10%~20%	≤10%
允许的相对标准偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

7 结果计算

试样中芳香族伯胺含量按式(1)计算：

SN/T 3791—2014

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

式中：

$X_i$  —— 试样中芳香族伯胺  $i$  含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；

$A_i$  —— 样液中芳香族伯胺  $i$  的峰面积；

$c_i$  —— 基质标准工作液中芳香族伯胺  $i$  的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L)；

$V$  —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL)；

$A_{is}$  —— 基质标准工作液中芳香族伯胺  $i$  的峰面积；

$m$  —— 最终样液所代表的试样质量,单位为克(g)。

8 检出限、回收率及精密度

8.1 检出限(LOD)

本方法对电子电气产品塑料部件中 26 种芳香族伯胺的检出限均为 0.1 mg/kg。

8.2 回收率

ABS、PS 和 PP 基质中芳香族伯胺在 2.5 mg/kg、5 mg/kg、10 mg/kg 三个浓度水平进行标准添加回收实验,除 4-氨基偶氮苯在 ABS 基质中回收率较低:48%~55%,其余芳香族伯胺化合物的回收率介于 61%~123%之间。

8.3 精密度

在重复性条件下,两次独立测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 15%；在再现性条件下,两个实验室测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 20%。



附 录 A  
(规范性附录)  
26 种芳香族伯胺种类表

表 A.1 26 种芳香族伯胺种类表

序号	芳香胺名称		CAS. No	化学分子式
	中文名称	英文名称		
1	4-氨基联苯	4-Aminodiphenyl	92-67-1	$C_{12}H_{11}N$
2	联苯胺	Benzidine	92-87-5	$C_{12}H_{12}N_2$
3	4-氯邻甲苯胺	4-Chloro-2-toluidine	95-69-2	$C_7H_8ClN$
4	2-萘胺	2-Naphthylamine	91-59-8	$C_{10}H_9N$
5	邻氨基偶氮甲苯	O-Aminoazotoluene	97-56-3	$C_{14}H_{15}N_3$
6	2-氨基-4-硝基甲苯	2-Amino-4-nitrotoluene	99-55-8	$C_7H_8N_2O_2$
7	4-氯苯胺	4-Chloroaniline	106-47-8	$C_6H_6ClN$
8	2,4-二氨基苯甲醚	2,4-Diaminoanisole	615-05-4	$C_7H_{10}N_2O$
9	4,4'-二氨基二苯甲烷	4,4'-Diaminodiphenylmethane	101-77-9	$C_{13}H_{14}N_2$
10	3,3'-二氯联苯胺	3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1	$C_{12}H_{10}Cl_2N_2$
11	3,3'-二甲氧基联苯胺	3,3'-Dimethoxybenzidine	119-90-4	$C_{14}H_{16}N_2O_2$
12	3,3'-二甲基联苯胺	3,3'-Dimethylbenzidine	119-93-7	$C_{14}H_{16}N_2$
13	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	3,3'-Dimethyl-4,4'-Diaminodiphenylmethane	838-88-0	$C_{15}H_{18}N_2$
14	2-甲氧基-5-甲基苯胺	p-Cresidine	120-71-8	$C_8H_{11}NO$
15	3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷	4,4'-Methylene-bis (2-chloroaniline)	101-14-4	$C_{13}H_{12}Cl_2N_2$
16	4,4'-二氨基二苯醚	4,4'-Oxydianiline	101-80-4	$C_{12}H_{12}N_2O$
17	4,4'-二氨基二苯硫醚	4,4'-Thiodianiline	139-65-1	$C_{12}H_{12}N_2S$
18	2-甲基苯胺	O-Toluidine	95-53-4	$C_7H_9N$
19	2,4-二氨基甲苯	2,4-Toluylenediamine	95-80-7	$C_7H_{10}N_2$
20	2,4,5-三甲基苯胺	2,4,5-Trimethylaniline	137-17-7	$C_9H_{13}N$
21	2-甲氧基苯胺	2-Methoxyaniline	90-04-0	$C_7H_9NO$
22	4-氨基偶氮苯	4-Aminoazobenzene	60-09-3	$C_{12}H_{11}N_3$
23	2,4-二甲基苯胺	2,4-Xylidine	95-68-1	$C_8H_{11}N$
24	2,6-二甲基苯胺	2,6-Xylidine	87-62-7	$C_8H_{11}N$
25	苯胺	p-Phenylenediamine	62-53-3	$C_6H_7N$
26	对苯二胺	Aniline	106-50-3	$C_6H_8N_2$

SN/T 3791—2014

附 录 B  
(资料性附录)

26 种芳香族伯胺 LC-MS 参考条件

表 B.1 26 种芳香族伯胺 LC-MS 的保留时间、特征离子及碎裂电压

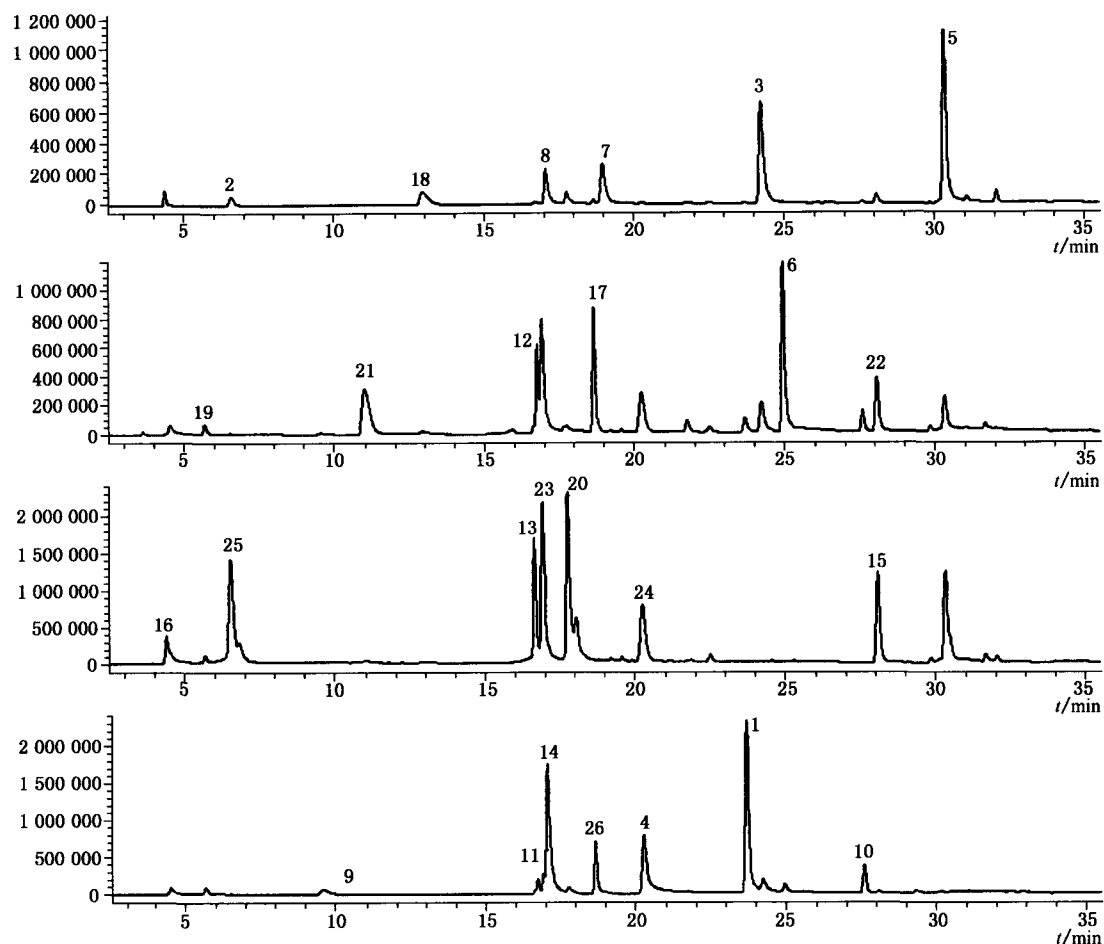
序号	芳香胺名称	保留时间 /min	特征离子 ( $m/z$ )	丰度比	碎裂电压 /V
1	4-氨基联苯	23.71	170*, 153	100 : 25	100, 200
2	联苯胺	6.63	185*, 168	100 : 33	130, 220
3	4-氯邻甲苯胺	24.26	142*, 125	100 : 16	130, 220
4	2-萘胺	20.29	144*, 127	100 : 10	120, 220
5	邻氨基偶氮甲苯	30.36	226*, 91	100 : 7	120, 220
6	2-氨基-4-硝基甲苯	24.99	153*, 107	100 : 14	120, 220
7	4-氯苯胺	18.98	128*, 93	100 : 40	120, 200
8	2,4-二氨基苯甲醚	17.08	139, 123*	20 : 100	100, 220
9	4,4'-二氨基二苯甲烷	9.63	199*, 106	100 : 25	150, 250
10	3,3'-二氯联苯胺	27.62	253*, 217	100 : 1	150, 250
11	3,3'-二甲氧基联苯胺	16.42	245*, 230	100 : 35	125, 220
12	3,3'-二甲基联苯胺	16.80	213*, 196	100 : 28	100, 250
13	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	16.68	227*, 120	100 : 15	180, 275
14	2-甲氧基-5-甲基苯胺	17.09	138*, 123	100 : 48	120, 180
15	3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷	28.11	267*, 231	100 : 14	150, 220
16	4,4'-二氨基二苯醚	4.45	201*, 184	100 : 21	150, 220
17	4,4'-二氨基二苯硫醚	18.68	217*, 200	100 : 20	150, 220
18	2-甲基苯胺	12.99	108*, 91	100 : 58	150, 200
19	2,4-二氨基甲苯	5.73	123*, 106	100 : 32	100, 180
20	2,4,5-三甲基苯胺	17.78	136*, 119	100 : 22	125, 200
21	2-甲氧基苯胺	11.06	124*, 109	100 : 92	125, 180
22	4-氨基偶氮苯	28.09	198*, 105	100 : 20	150, 220
23	2,4-二甲基苯胺	16.93	122*, 105	100 : 26	120, 200
24	2,6-二甲基苯胺	20.27	122*, 105	100 : 42	120, 180
25	苯胺	6.58	94*, 135	100 : 12	125, 70
26	对苯二胺	18.68	109*, 92	100 : 8	125, 200
* 定量离子					



## 附录 C

(资料性附录)

26 种芳香族伯胺标准溶液的典型液相色谱-质谱选择离子色谱图



说明:

- |                            |                           |
|----------------------------|---------------------------|
| 1 ——4-氨基联苯;                | 14——2-甲氧基-5-甲基苯胺;         |
| 2 ——联苯胺;                   | 15——3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷; |
| 3 ——4-氯邻甲苯胺;               | 16——4,4'-二氨基二苯醚;          |
| 4 ——2-萘胺;                  | 17——4,4'-二氨基二苯硫醚;         |
| 5 ——邻氨基偶氮甲苯;               | 18——2-甲基苯胺;               |
| 6 ——2-氨基-4-硝基甲苯;           | 19——2,4-二氨基甲苯;            |
| 7 ——4-氯苯胺;                 | 20——2,4,5-三甲基苯胺;          |
| 8 ——2,4-二氨基苯甲酸;            | 21——2-甲氧基苯胺;              |
| 9 ——4,4'-二氨基二苯甲烷;          | 22——4-氨基偶氮苯;              |
| 10——3,3'-二氯联苯胺;            | 23——2,4-二甲基苯胺;            |
| 11——3,3'-二甲氧基联苯胺;          | 24——2,6-二甲基苯胺;            |
| 12——3,3'-二甲基联苯胺;           | 25——苯胺;                   |
| 13——3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷; | 26——对苯二胺。                 |

图 C.1 26 种芳香族伯胺标准溶液的典型液相色谱-质谱选择离子色谱图