



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 17592—2024

代替 GB/T 17592—2011

## 纺织品 禁用偶氮染料的测定

Textiles—Determination of the banned azo colourants

(ISO 14362-1:2017, 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, MOD)

2024-03-15发布

2025-04-01实施

国家市场监督管理总局  
国家标准化管理委员会

发布



## 前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 17592—2011《纺织品 禁用偶氮染料的测定》，与 GB/T 17592—2011相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 增加了乙腈、叔丁基甲醚、芳香胺定量标准工作溶液、氢氧化钠水溶液、联苯胺-d8等试剂；规定了连二亚硫酸钠水溶液有效期；更改了芳香胺标准储备溶液、芳香胺标准工作溶液和内标物溶液的浓度；删除了乙醚(见第5章,2011年版的第4章)；
- 增加了移液器、分析天平和 pH计；高效液相色谱仪增加了质量选择检测器(MS)，增加了聚四氟乙烯滤膜；并调整了玻璃或者聚丙烯柱的尺寸(见第6章,2011年版的第5章)；
- 增加了“试样取样与制备”，明确了按组件及颜色取样的要求(见第7章)；
- 更改了柠檬酸盐-氢氧化钠缓冲溶液的加入量和冷却时间(见8.1,2011年版的6.1)；
- 更改了芳香胺的分离和浓缩步骤、萃取试剂及定容试剂，增加了定容后样液的保存要求(见8.2,2011年版的6.2)；
- 增加了对苯胺和1,4-苯二胺的定性分析的要求(见8.3.2)；
- 删除了气相色谱/质谱定性和定量分析的具体步骤，将色谱分析条件调整至附录C(见附录C,2011年版的6.3和6.4)；
- 增加了“与假阳性结果相关的定量设备和其他来源”(见8.3.3)；
- 增加了“核查”，规定了芳香胺的最低回收率的要求(见8.4)；
- 更改了“结果计算和表示”(见第9章,2011年版的第7章)；
- 将原附录A调整为附录B。

本文件修改采用 ISO 14362-1:2017《纺织品 源于偶氮染料的某些芳香胺的测定方法 第1部分：萃取和非萃取纤维法测定偶氮染料》。

本文件与 ISO 14362-1:2017相比做了以下结构性调整：

- 第4章对应 ISO 14362-1:2017中的第5章；
- 第5章对应 ISO 14362-1:2017中的第7章，其中5.1对应 ISO 14362-1:2017的7.11,5.2~5.10对应 ISO 14362-1:2017的7.1~7.10；
- 第6章对应 ISO 14362-1:2017中的第8章，其中6.1~6.7对应 ISO 14362-1:2017的8.3~8.8,增加了6.8和6.9；
- 第7章对应 ISO 14362-1:2017中的第9章，其中7.1~7.2对应 ISO 14362-1:2017的9.1~9.2,7.3对应 ISO 14362-1:2017的9.6；
- 第8章对应 ISO 14362-1:2017中的第10章，其中8.1~8.4对应 ISO 14362-1:2017的10.3~10.6；
- 第9章对应 ISO 14362-1:2017中的第11章，第10章对应 ISO 14362-1:2017中的第12章；
- 附录C~附录F分别对应 ISO 14362-1:2017中的附录A、附录E、附录C、附录G,增加了附录A和附录G。

本文件与 ISO 14362-1:2017相比存在技术性差异，在所涉及的条款的外侧页边空白位置用垂直单线(|)进行了标示。这些技术性差异及其原因一览表见附录A。

本文件还做了以下编辑性修改：

- 更改了标准名称为《纺织品 禁用偶氮染料的测定》；
- 将国际标准中的第 4 章概述的内容调整为本文件的附录 B；
- 删除了国际标准的资料性附录 B “方法的可靠性”。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国纺织工业联合会提出。

本文件由全国纺织品标准化技术委员会(SAC/TC209)归口。

本文件起草单位：纺织工业标准化研究所、上海纺织科学研究院有限公司。

本文件主要起草人：陈小诚、任航、刘金云、章辉、徐路、郑宇英、井婷婷、陈芸、朱纓、张晓燕。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1998年首次发布为 GB/T 17592.1~17592.3—1998；
- 2006年第一次修订为 GB/T 17592—2006；
- 2011年第二次修订为 GB/T 17592—2011；
- 本次为第三次修订。



# 纺织品 禁用偶氮染料的测定

警示—使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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

本文件描述了纺织产品中可分解出附录 B 中致癌芳香胺的禁用偶氮染料的测定方法。  
本文件适用于经染色、印花和涂层等工艺加工的着色纺织产品。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 23344 纺织品 4-氨基偶氮苯的测定

## 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 原理

在规定条件下将试样置于柠檬酸盐-氢氧化钠缓冲溶液中,用连二亚硫酸钠还原裂解以产生可能存在的芳香胺,通过硅藻土柱将芳香胺提取到叔丁基甲醚中,浓缩后用合适的溶剂定容,采用色谱法(见附录 C)对芳香胺进行测定。若检出任一芳香胺,应使用另一种或多种色谱方法进行确认。  
注:附录 D给出了一种不使用硅藻土柱进行液-液萃取的筛查方法。

## 5 试剂和材料

除非另有规定,所用试剂均为分析纯。

- 5.1 水,符合 GB/T 6682,三级。
- 5.2 乙腈,色谱纯。
- 5.3 甲醇,色谱纯。
- 5.4 叔丁基甲醚,分析纯。
- 5.5 柠檬酸盐-氢氧化钠缓冲溶液,  $c=0.06\text{ mol/L}$ ,  $\text{pH}=6.0$ 。
- 5.6 连二亚硫酸钠水溶液,有效浓度  $200\text{ mg/mL}$  配制后 1 h 内使用。
- 5.7 硅藻土,多孔颗粒状,于  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  灼烧 4 h,冷却后贮存于干燥器备用。
- 5.8 芳香胺标准品,1~24号芳香胺(见附录 B 中表 B.1)、苯胺和 1,4-苯二胺,可获取的最高纯度。
- 5.9 标准溶液,见 5.9.1~5.9.5。

5.9.1 芳香胺标准储备溶液,芳香胺质量浓度 300 µg/mL(或更高浓度),用乙腈或其他合适溶剂配制。

注:标准储备溶液保存在棕色瓶中,放少量的无水亚硫酸钠,于冰箱冷冻室保存,有效期为一个月。

5.9.2 芳香胺标准工作溶液,芳香胺质量浓度 15 µg/mL,用乙腈或其他合适的溶剂稀释芳香胺标准储备溶液(见 5.9.1),现配现用。

5.9.3 芳香胺定量标准工作溶液,芳香胺质量浓度 2 µg/mL~ 50 µg/mL,用乙腈或其他合适的溶剂稀释芳香胺标准储备溶液(见 5.9.1),现配现用。如果使用 GC-MS进行定量分析,在进样前每毫升溶液中加入 10 µL内标溶液(见 5.9.4),现配现用。

注:选择合适的浓度点建立标准曲线。

5.9.4 内标溶液(IS), $\rho=1.0\text{mg/mL}$ ,用合适溶剂配制。

GC-MS分析时,可用下列任一内标物:

—IS1:萘-d8,CAS号:1146-65-2;

—IS2:2,4,5-三氯苯胺,CAS号:636-30-6;

—IS3:蒽-d10,CAS号:1719-06-8。

5.9.5 联苯胺-d8,CAS号:92890-63-6。

用内标溶液(见 5.9.4)配制成质量浓度 0.5 mg/mL 的溶液。联苯胺-d8是气相色谱图中晚出峰芳香胺的合适指示物(见 8.3)。

5.10 氢氧化钠水溶液,质量分数 10%。

## 6 仪器和设备

6.1 反应器,20 mL~ 50 mL,由耐热玻璃制成,具密封塞。

6.2 恒温加热器,能控制温度 $(70\pm 2)^\circ\text{C}$ 。

6.3 玻璃或者聚丙烯柱,内径为 25 mm~ 30 mm,长度为 130 mm~ 150 mm,填装约 20 g 硅藻土(见 5.7),出口处配有玻璃纤维过滤器。可直接采用填装好的成品硅藻土柱,也可在玻璃或者聚丙烯柱中填装 20 g硅藻土制作提取柱。

6.4 真空旋转蒸发器,配有真空控制和水浴。也可使用其他蒸发装置,例如配有水浴和氮气流量控制的氮吹仪。

6.5 移液器,按需选择不同规格的移液管或可调式移液器。

6.6 色谱仪,可选择:

6.6.1 高效液相色谱仪(HPLC),配有二极管阵列检测器(DAD)或质量选择检测器(MS)。

6.6.2 气相色谱仪(GC),配有质量选择检测器(MS)。

6.7 聚四氟乙烯(PTFE)滤膜,孔径为 0.22 µm、0.45 µm 或其他适用规格。

6.8 分析天平,分度值 0.000 1 g。

6.9 pH 计,分度值 0.01。

## 7 试样取样与制备

### 7.1 通则

取代表性试样剪成约 5 mm×5 mm 的小片混合,称取约 1.0 g,精确至 0.01 g。

### 7.2 纺织品组件

如果样品为半成品(例如纱线、织物等),直接剪取试样。

如果样品为多种组件组成的制品(例如服装),则从每种组件上剪取试样。组件可包括:

- 面料；
- 里料；
- 口袋布；
- 绣花；
- 标签；
- 绳带；
- 扣件；
- 人造毛皮；
- 缝纫线。

如果某些组件(例如标签、缝纫线、小尺寸绣花)质量低于 1.0 g,尽可能从同一制品多个相同组件中取样。如果试样量低于 0.5 g,即为微量组件(见附录 E 中 E.1)。如果试样量低于 0.2 g,不进行测定。绣花应与底布整体称量。

7.3 颜色

7.3.1 通则

样品的所有颜色都应进行测定,包括颜料着色产品(见附录 F)。

本色和未着色的纤维、纱线以及织物视为不含有偶氮染料,不进行测定。需注意“浅色印花”的织物,可能含有偶氮染料。

7.3.2 多种颜色

若混色测定,最多不可超过 3 种颜色。宜从样品的同一组件上选取 3 种颜色,若不能在同一组件上选取,可从不同组件的相同成分处选取。

7.3.3 混色试样的制备

每种颜色的取样量应基本一致,总质量约 1.0 g。

若混色测定结果中任一芳香胺为 5 mg/kg~ 20 mg/kg,应对每种颜色分别测定,因为单色试样的测定值可能超过 20 mg/kg。

8 试验步骤

8.1 还原裂解

将试样置于反应器(见 6.1)中,加入 15 mL 预热至(70±2)℃的柠檬酸盐-氢氧化钠缓冲溶液(见 5.5)。密闭反应器,振摇使试样完全浸润,置于已预热至(70±2)℃的恒温加热器(见 6.2)中保温(30±1)min。

然后加入 3.0 mL 连二亚硫酸钠水溶液(见 5.6),立即密闭振摇,再于(70±2)℃下保温(30±1)min,取出后 3 min 内冷却至室温(20℃~25℃)。

注：先经抽提,再还原处理的测定方法见附录 G。

8.2 芳香胺的分离和浓缩

在反应器中加入 0.2 mL 氢氧化钠水溶液(见 5.10),剧烈振摇。将反应液转移至硅藻土柱(见 6.3)中,静置吸附 15 min。

在反应器中加入 10 mL 叔丁基甲醚,剧烈振摇。待 15 min 吸附完成后,立即将叔丁基甲醚和试样

一同倒入硅藻土柱中。再加入 10 mL 叔丁基甲醚冲洗反应器,将洗液转移至硅藻土柱中,最后将 60 mL叔丁基甲醚直接加入硅藻土柱中。收集洗脱液于 100 mL具标准磨口的圆底烧瓶或适用于真空旋转蒸发器(见 6.4)的玻璃容器中。

在不高于 50 °C的真空旋转蒸发器(见 6.4)中将叔丁基甲醚洗脱液浓缩至近 1 mL(不可蒸干)。如需要更换其他溶剂,则采用低流速惰性气体缓慢吹至近干。

注 1: 如果条件控制不好,驱除溶剂会导致芳香胺损失(如在旋转蒸发器中蒸干溶剂)。

立即用叔丁基甲醚或乙腈将浓缩的提取液或残余物定容到 2.0 mL,经滤膜(见 6.7)过滤后及时上机分析。如果 24h 内不能进样分析,于 -18°C以下冷冻保存。

注 2: 由于基质问题,个别芳香胺(如 2,4-二氨基甲苯和 2,4-二氨基苯甲醚)的稳定性较差。如未及时分析,芳香胺可能检测不出。

8.3 芳香胺的定性和定量分析

8.3.1 定性和定量分析

芳香胺的定性分析可使用色谱仪(见 6.6),也可使用其他有效方法。

如果使用标准工作溶液(见 5.9.2)测定的任一芳香胺含量大于 5 mg/kg,应建立至少 6 个点(含空白)的标准曲线(见 5.9.3)进行定量分析。

8.3.2 苯胺和 1,4-苯二胺的测定(4-氨基偶氮苯的指示化合物)

4-氨基偶氮苯经过本方法处理后,分解为苯胺和/或 1,4-苯二胺(例如分散黄 23)。由于 1,4-苯二胺受到检出限以及回收率的影响,可能只检出苯胺。如果测定的苯胺和/或 1,4-苯二胺含量大于 5 mg/kg,应按照 GB/T 23344测定 4-氨基偶氮苯。

8.3.3 与假阳性结果相关的定量设备和其他来源

使用 GC-MS分析,进样前每毫升提取液(见 8.2)应加入 10μL含联苯胺-d8的内标溶液(见 5.9.5)。若联苯胺的结果确认采用 DAD分析,因氘代联苯胺与非氘代联苯胺的色谱峰无法分离,不可使用联苯胺-d8(见 5.9.5)。因此,在添加内标溶液前,应将提取液分成两份,一份加入内标进行 GC-MS分析。

使用 GC-MS分析时,如果联苯胺-d8(见 5.9.5)的回收率低于 30%(由于基质或其他未知因素),部分芳香胺可能会检测不出,此时应使用 HPLC对晚洗脱的芳香胺(表 B.1 中序号为 2、9、10、11、12、13、15、16和 17)进行分析。

如果试样在还原裂解后生成了联苯胺,宜采用联苯胺-d8(见 5.9.5)作为内标物进行定量计算。

若通过一种色谱方法检出任一芳香胺,应使用另一种或多种色谱方法进行确认。只有当所用的方法均呈阳性结果时,结果才为阳性。在出结果前,应考虑假阳性结果的可能性。

当不同的色谱方法得到的结果不一致时,结果差异可能来自不同原因(见附录 E)：

- 假阳性结果(例如进样口温度过高,或如表 E.1 描述的同分异构体间分离不完全)；
- 假阴性结果[例如更换了溶剂(见 8.2 注 1)、溶剂问题(见 8.2 注 2)]或基质干扰。

假阳性结果还有可能来源于其他物质产生的芳香胺(例如聚氨酯或者交联剂),见附录 E。

若检出的芳香胺存在同分异构体,宜仔细辨别。

8.4 核查

8.4.1 核查程序

取 100 μL芳香胺标准储备溶液(见 5.9.1)(或每种芳香胺 30 μg的其他体积),加入装有 15 mL 已预热的柠檬酸盐-氢氧化钠缓冲溶液(见 5.5)的反应器(见 6.1)中。然后按处理试样的操作步骤(见 8.2、



8.3)进行分析,用芳香胺标准工作溶液(见 5.9.2)进行定量分析。

8.4.2 内标法

$$\rho_S = \rho_C \times \frac{A_s \times A_{ISC}}{A_c \times A_{ISS}} \times \frac{V_s}{V}$$

.....( 1 )

式中：

- $\rho_S$  一样液中芳香胺的质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ )；
- $A_s$  一样液中芳香胺的峰面积；
- $A_c$  一标准工作溶液中芳香胺的峰面积；
- $A_{ISS}$  一样液中内标物的峰面积；
- $A_{ISC}$  一标准工作溶液中内标物的峰面积；
- $V$  一样液最终定容体积,单位为毫升( $\text{mL}$ )；
- $V_s$  一核查程序中芳香胺溶液体积,单位为毫升( $\text{mL}$ )；
- $\rho_C$  一标准工作溶液中芳香胺的质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ )。

8.4.3 外标法

$$\rho_S = \rho_C \times \frac{A_s}{A_c} \times \frac{V_s}{V}$$

.....( 2 )

式中：

- $\rho_S$  一样液中芳香胺的质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ )；
- $A_s$  一样液中芳香胺的峰面积；
- $A_c$  一标准工作溶液中芳香胺的峰面积；
- $V$  一样液最终定容体积,单位为毫升( $\text{mL}$ )；
- $V_s$  一核查程序中芳香胺溶液体积,单位为毫升( $\text{mL}$ )；
- $\rho_C$  一标准工作溶液中芳香胺的质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ )。

8.4.4 芳香胺的回收率

表 B.1 中芳香胺的回收率应符合以下要求：

- 一序号 1~4、7、9~17、20和 21的芳香胺回收率应不低于 70%；
- 一序号 8 的芳香胺回收率应不低于 20%；
- 一序号 18、19、23和 24的芳香胺回收率应不低于 50%；
- 一苯胺的回收率应不低于 70%。

注：目前无法给出上述以外芳香胺的回收率(例如 1,4-苯二胺),序号 5、6 和 22芳香胺见表 B.1 注。  
如果芳香胺回收率低于以上要求,检查操作步骤并重新测定。

9 结果计算和表示

9.1 通则

根据 8.3 规定,如果使用芳香胺标准工作溶液(见 5.9.2)测得任一芳香胺含量大于 5  $\text{mg/kg}$ ,应建立至少 6 个点(含空白)的标准曲线(见 5.9.3)对该芳香胺定量分析。绘制响应值与已知浓度的标准曲线(如果使用内标物,需校准响应值)。从标准曲线上得到芳香胺的质量浓度( $\rho_s$ ),单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ )。

9.2 试样中芳香胺含量的计算

试样中芳香胺的含量  $w$  按公式(3)计算,单位为毫克每千克(mg/kg) :

$$w = \frac{\rho_s \times V}{m_E}$$

.....( 3 )

式中 :

- $\rho_s$  一从标准曲线得到的样液中芳香胺质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ ) ;
- $V$  一样液最终定容体积,单位为毫升(mL) ;
- $m_E$  一试样的质量,单位为克(g) 。

9.3 结果表示

本方法测定结果以各种芳香胺的测定值分别表示,计算结果表示到个位数。

9.4 定量限

本方法的定量限为 5 mg/kg。

10 试验报告

试验报告应包括以下内容 :

- a) 本文件的编号,即 GB/T 17592—2024;
- b) 样品的来源及描述 ;
- c) 样品的接收日期和试验日期 ;
- d) 采用的前处理方法,若选用附录 G(抽提法),需注明 ;
- e) 采用的定性方法和定量方法 ;
- f) 芳香胺的测定结果,单位为毫克每千克(mg/kg) ;
- g) 任何偏离本文件的细节 。

附 录 A  
(资料性)

本文件与 ISO 14362-1:2017的技术性差异

表 A.1 给出了本文件与 ISO 14362-1:2017的技术性差异及其原因。

表 A.1 本文件与 ISO 14362-1:2017的技术性差异及其原因

本文件的 章条编号	技术性差异	原因
1	将适用纤维的相关内容调整至附录 G	便于使用,与相关标准保持一致
4	将抽提法的内容调整至为资料性附录 G	萃取试剂“二甲苯”毒性较大,对检测人员和环境都有危害
5	将“二甲苯”调整至附录 G	同抽提法做相应调整
5.1	对于 5.1 中用到的三级水的要求,用修改采用国际标准的 GB/T 6682代替了 ISO 3696;	对于 5.1 中三级水的符合标准,由于我国标准修改采用了 ISO 标准,有一定的技术差异,故替换为我国标准
6	将“提取装置”和“超声波水浴”调整至附录 G,删除薄层色谱仪及毛细管电泳仪	便于使用,更符合国内实际情况
7	将“纤维组分”和“混纺纤维”内容调整至附录 G	同抽提法做相应调整
7.1	删除了 ISO 14362-1:2017中按纤维成分的取样规则	同抽提法做相应调整
7.3.3	将 ISO 14362-1:2017规定的“若混色测定结果中任一芳香胺含量为 5 mg/kg~ 30 mg/kg,应对每种颜色分别测定”修改为“若混色测定结果中任一芳香胺含量为 5 mg/kg~ 20 mg/kg,应对每种颜色分别测定”	与 GB 18401和 GB 31701保持统一
8	将“二甲苯抽提分散染料”内容调整至附录 G	同抽提法做相应调整
8.3.2	对于 8.3.2 中 4-氨基偶氮苯的测定,规定采用我国标准 GB/T 23344来代替 ISO 14362-3	对于 8.3.2 中 4-氨基偶氮苯的测定,由于我国标准与 ISO标准没有对应采标关系,为便于使用替换为相应的我国标准
8.3、9.1	将 ISO 14362-1:2017规定的“应建立至少三个点的标准曲线”修改为“应建立至少 6个点(含空白)的标准曲线”	符合 GB/T 27417的规定
9.3	增加了“结果表示”	便于使用与相关国家标准保持一致
9.4	增加了“定量限”,规定本方法的定量限为 5 mg/kg	便于使用与相关国家标准保持一致
10	将 ISO 14362-1:2017“d)根据 10.1 和/或 10.2 的样品准备程序”修改为“d) 采用的前处理方法,若选用附录 G (抽提法),需注明”,并删除了试验报告的注	便于使用,表述根据抽提法的调整做相应修改
附录 B	目标芳香胺中增加了序号 23和 24致癌芳香胺,删除了索引号	便于使用,与相关标准保持一致
—	删除了 ISO 14362-1:2017中附录 F“染料 某些芳香胺的测定方法”	在 ISO 14362-1:2017正文中没有提及,且我国有染料检测的国家标准

附 录 B  
(规范性)  
致癌芳香胺

某些偶氮染料的偶氮基被还原裂解后 ,会产生一种或多种致癌芳香胺 ,见表 B. 1。

表 B. 1 致癌芳香胺

序号	化学名	CAS号	EINECS登录号
1	4-氨基联苯(4-aminobiphenyl)	92-67-1	202-177-1
2	联苯胺(benzidine)	92-87-5	202-199-1
3	4-氯邻甲苯胺(4-chloro-o-toluidine)	95-69-2	202-441-6
4	2-萘胺(2-naphthylamine)	91-59-8	202-080-4
5 <sup>a</sup>	邻氨基偶氮甲苯(o-aminoazotoluene)	97-56-3	202-591-2
6 <sup>a</sup>	5-硝基-邻甲苯胺(5-nitro-o-toluidine)	99-55-8	202-765-8
7	对氯苯胺(4-chloroaniline)	106-47-8	203-401-0
8	2,4-二氨基苯甲醚(2,4-diaminoanisole)	615-05-4	210-406-1
9	4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-diaminodiphenylmethane)	101-77-9	202-974-4
10	3,3'-二氯联苯胺(3,3'-dichlorobenzidine)	91-94-1	202-109-0
11	3,3'-二甲氧基联苯胺(3,3'-dimethoxybenzidine)	119-90-4	204-355-4
12	3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-dimethylbenzidine)	119-93-7	204-358-0
13	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(3,3'-dimethyl-4, 4'-diaminobiphenylmethane)	838-88-0	212-658-8
14	2-甲氧基-5-甲基苯胺(2-methoxy-5-methylaniline)	120-71-8	204-419-1
15	4,4'-亚 甲 基-二-(2-氯 苯 胺 ) [4, 4'-methylene-bis-(2-chloro-aniline)]	101-14-4	202-918-9
16	4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-oxydianiline)	101-80-4	202-977-0
17	4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-thiodianiline)	139-65-1	205-370-9
18	邻甲苯胺(o-toluidine)	95-53-4	202-429-0
19	2,4-二氨基甲苯(2,4-diaminotoluene)	95-80-7	202-453-1
20	2,4,5-三甲基苯胺(2,4,5-trimethylaniline)	137-17-7	205-282-0
21	邻氨基苯甲醚(o-anisidine)	90-04-0	201-963-1
22 <sup>b</sup>	4-氨基偶氮苯(4-aminoazobenzene)	60-09-3	200-453-6
23	2,4-二甲基苯胺(2,4-xylidine)	95-68-1	202-440-0
24	2,6-二甲基苯胺(2,6-xylidine)	87-62-7	201-758-7
<p><sup>a</sup> 经本方法检测 ,邻氨基偶氮甲苯(序号 5,CAS号 :97-56-3)分解为邻甲苯胺(序号 18,CAS号 :95-53-4) ,5-硝基-邻甲苯胺(序号 6,CAS号 :99-55-8)分解为 2,4-二氨基甲苯(序号 19,CAS号 :95-80-7)。</p> <p><sup>b</sup> 4-氨基偶氮苯(序号 22,CAS号 :60-09-3) ,经本方法检测可分解为苯胺(CAS号 :62-53-3) 和/或 1,4-苯二胺(CAS号 :106-50-3) 。如测定的苯胺和/或 1,4-苯二胺含量大于 5 mg/kg,应重新按 GB/T 23344进行测定。</p>			



附录 C  
(资料性)  
色谱分析

C.1 概述

由于实验室的仪器设备(见 6.6)可能有所不同,因此无法给出通用色谱分析指南。以下参数被证实是可行的。

C.2 高效液相色谱仪(HPLC)

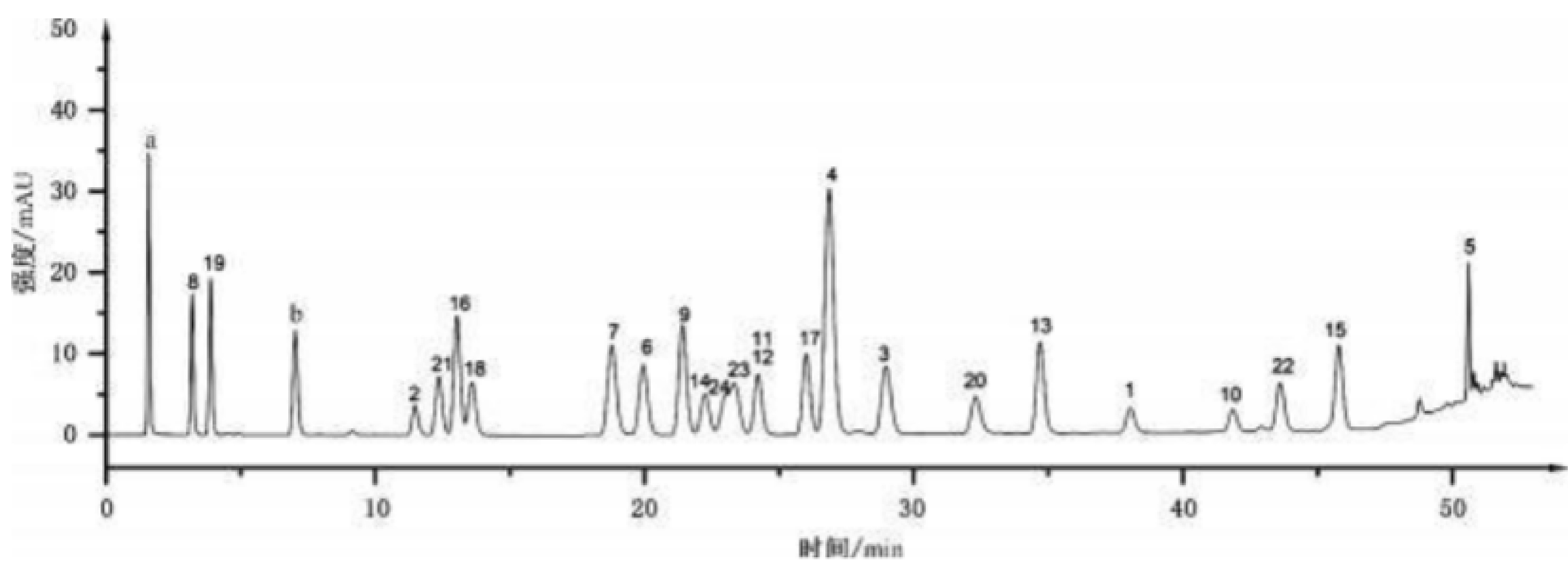
C.2.1 高效液相色谱仪/二极管阵列检测器(HPLC-DAD)

流动相 1: 甲醇;  
流动相 2: 0.68g磷酸二氢钾溶于 1 000 mL水中,然后加入 150 mL 甲醇;  
色谱柱 :如 EclipseXDBC18(5 μm) ,150 mm×4.6 mm,或相当者;  
流速 :1 mL/min(流量梯度,见表 C.1);  
柱温 :32 ℃;  
进样量 :5 μL;  
检测器 :DAD;  
检测波长 :240 nm、280 nm、305 nm 和 380 nm。

表 C.1 流量梯度表

时间 / min	流动相 1/%	流动相 2/%	流速/(mL/min)
0.00	8.0	90	1
45.00	55.0	45	1
50.00	95.0	5	1
55.00	95.0	5	1
56.00	8.0	90	1
60.00	8.0	90	1

26种芳香胺标准物质的 HPLC-DAD色谱图见图 C.1。



标引序号说明：

- a — 1,4-苯二胺；
- b — 苯胺；
- 1~24—表 B.1 中序号 1~24号芳香胺。

图 C.1 26种芳香胺标准物质在 240 nm 处的 HPLC-DAD 色谱图

C.2.2 高效液相色谱仪/质量选择检测器

- 流动相 1:乙腈；
- 流动相 2:0.385 g 乙酸铵溶于 1 000 mL水中,pH= 3.0；
- 色谱柱 :如 Poroshell120EC-C18(2.7 μm) ,100 mm×2.1 mm,或相当者；
- 流速 :0.400 mL/min(流量梯度 ,见表 C.2)；
- 柱温 :40 ℃；
- 进样量 :1.0 μL；
- 检测器 :配有四极杆和/或离子阱质量选择器的检测器 ,选择离子扫描和/或多反应监测；
- 喷雾气 :氮气(气瓶/气体发生器)；
- 离子化 :电喷雾正离子模式；
- HPLC-MS选择离子扫描质谱参数 :见表 C.3；
- HPLC-MS/MS多反应监测质谱参数 :见表 C.4。

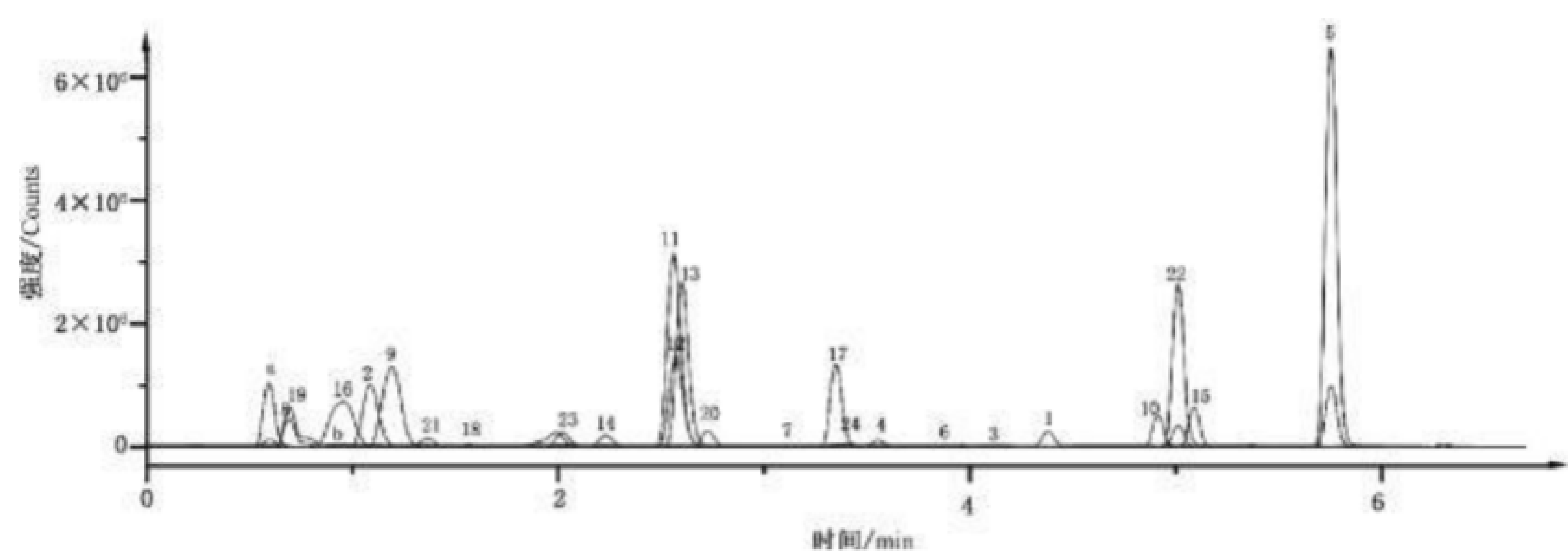
表 C.2 流量梯度表

时间 / min	流动相 1/%	流动相 2/%	流量/(mL/min)
0.00	10.00	90.00	0.400
1.50	20.00	80.00	0.400
6.00	90.00	10.00	0.400
7.00	90.00	10.00	0.400
7.10	10.00	90.00	0.400
10.00	10.00	90.00	0.400

表 C.3 HPLC-MS选择离子扫描质谱参数

化学名	CAS号	扫描离子	碎裂电压/V
4-氨基联苯(4-aminobiphenyl)	92-67-1	170.1	130
联苯胺(benzidine)	92-87-5	185.1	120
4-氯邻甲苯胺(4-chloro-o-toluidine)	95-69-2	142.1	110
2-萘胺(2-naphthylamine)	91-59-8	144.1	110
邻氨基偶氮甲苯(o-aminoazotoluene)	97-56-3	226.2	110
5-硝基-邻甲苯胺(5-nitro-o-toluidine)	99-55-8	153.1	120
对氯苯胺(4-chloroaniline)	106-47-8	128.0	125
2,4-二氨基苯甲醚(2,4-diaminoanisole)	615-05-4	124.1	140
4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-diaminodiphenylmethane)	101-77-9	199.2	130
3,3'-二氯联苯胺(3,3'-dichlorobenzidine)	91-94-1	253.1	130
3,3'-二甲氧基联苯胺(3,3'-dimethoxybenzidine)	119-90-4	245.2	120
3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-dimethylbenzidine)	119-93-7	212.9	130
3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(3,3'-dimethyl-4, 4'-diaminobiphenylmethane)	838-88-0	227.2	130
2-甲氧基-5-甲基苯胺(2-methoxy-5-methylaniline)	120-71-8	138.1	100
4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺) [4,4'-methylene-bis-(2-chloro-aniline)]	101-14-4	267.1	130
4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-oxydianiline)	101-80-4	201.1	130
4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-thiodianiline)	139-65-1	217.1	120
邻甲苯胺(o-toluidine)	95-53-4	108.1	100
2,4-二氨基甲苯(2,4-diaminotoluene)	95-80-7	123.1	100
2,4,5-三甲基苯胺(2,4,5-trimethylaniline)	137-17-7	136.1	105
邻氨基苯甲醚(o-anisidine)	90-04-0	124.1	70
4-氨基偶氮苯(4-aminoazobenzene)	60-09-3	198.1	100
2,4-二甲基苯胺(2,4-xylidine)	95-68-1	122.1	100
2,6-二甲基苯胺(2,6-xylidine)	87-62-7	122.1	100
1,4-苯二胺(1,4-phenylenediamine)	106-50-3	109.0	100
苯胺(aniline)	62-53-3	94.1	40

26种芳香胺标准物质的 HPLC-MS选择离子流图见图 C.2。



标引序号说明：

a — 1,4-苯二胺；

b — 苯胺；

1~24—表 B.1 中序号 1~24号芳香胺。

图 C.2 26种芳香胺标准物质的 HPLC-MS选择离子流图

表 C.4 HPLC-MS/MS多反应监测质谱参数

化学名	CAS号	母离子	子离子	碎裂电压/V	碰撞能量/eV
4-氨基联苯(4-aminobiphenyl)	92-67-1	170.1	152.1	130	35
		170.1	127.0	130	40
联苯胺(benzidine)	92-87-5	185.1	168.1	120	20
		185.1	167.1	120	30
4-氯邻甲苯胺(4-chloro-o-toluidine)	95-69-2	142.1	107.0	110	20
		142.1	89.0	110	40
2-萘胺(2-naphthylamine)	91-59-8	144.1	127.0	110	25
		144.1	77.0	110	40
邻氨基偶氮甲苯(o-aminoazotoluene)	97-56-3	226.2	121.2	110	25
		226.2	91.1	110	25
5-硝基-邻甲苯胺(5-nitro-o-toluidine)	99-55-8	153.1	107.0	120	15
		153.1	89.0	120	40
对氯苯胺(4-chloroaniline)	106-47-8	128.0	93.1	125	25
		128.0	75.0	125	40
2,4-二氨基苯甲醚(2,4-diaminoanisole)	615-05-4	124.1	95.0	140	25
		124.1	52.1	140	35
4,4'-二氨基二苯甲烷 (4,4'-diaminodiphenylmethane)	101-77-9	199.2	182.1	130	20
		199.2	106.1	130	30
3,3'-二氯联苯胺(3,3'-dichlorobenzidine)	91-94-1	253.1	217.1	130	25
		253.1	182.1	130	35

表 C.4 HPLC-MS/MS多反应监测质谱参数 (续)

化学名	CAS号	母离子	子离子	碎裂电压/V	碰撞能量/eV
3,3'-二甲氧基联苯(3,3'-dimethoxybenzidine)	119-90-4	245.2	230.2	120	20
		245.2	213.2	120	20
3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-dimethylbenzidine)	119-93-7	212.9	198.1	130	25
		212.9	181.2	130	30
3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 (3,3'-dimethyl-4, 4'-diaminobiphenylmethane)	838-88-0	227.2	178.2	130	30
		227.2	120.2	130	30
2-甲氧基-5-甲基苯胺(2-methoxy-5-methylaniline)	120-71-8	138.1	123.1	100	15
		138.1	77.9	100	35
4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺) [4,4'-methylene-bis-(2-chloro-aniline)]	101-14-4	267.1	230.9	130	20
		267.1	103.9	130	35
4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-oxydianiline)	101-80-4	201.1	108.1	130	20
		201.1	80.1	130	45
4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-thiodianiline)	139-65-1	217.1	139.0	120	45
		217.1	124.0	120	20
邻甲苯胺(o-toluidine)	95-53-4	108.1	90.9	100	20
		108.1	65.1	100	30
2,4-二氨基甲苯(2,4-diaminotoluene)	95-80-7	123.1	108.1	100	20
		123.1	77.2	100	35
2,4,5-三甲基苯(2,4,5-trimethylaniline)	137-17-7	136.1	120.9	105	20
		136.1	91.1	105	25
邻氨基苯甲醚(o-anisidine)	90-04-0	124.1	109.0	70	20
		124.1	80.1	70	35
4-氨基偶氮苯(4-aminoazobenzene)	60-09-3	198.1	77.1	100	25
		198.1	51.1	100	65
2,4-二甲基苯胺(2,4-xylidine)	95-68-1	122.1	107.0	100	15
		122.1	77.1	50	35
2,6-二甲基苯胺(2,6-xylidine)	87-62-7	122.1	105.0	100	20
		122.1	77.1	100	35
1,4-苯二胺(1,4-phenylenediamine)	106-50-3	109.0	92.1	100	15
		109.0	65.2	100	25
苯胺(aniline)	62-53-3	94.1	76.8	40	20
		94.1	50.9	40	40

26种芳香胺标准物质的 HPLC-MS/MS多反应监测提取离子流图见图 C.3。



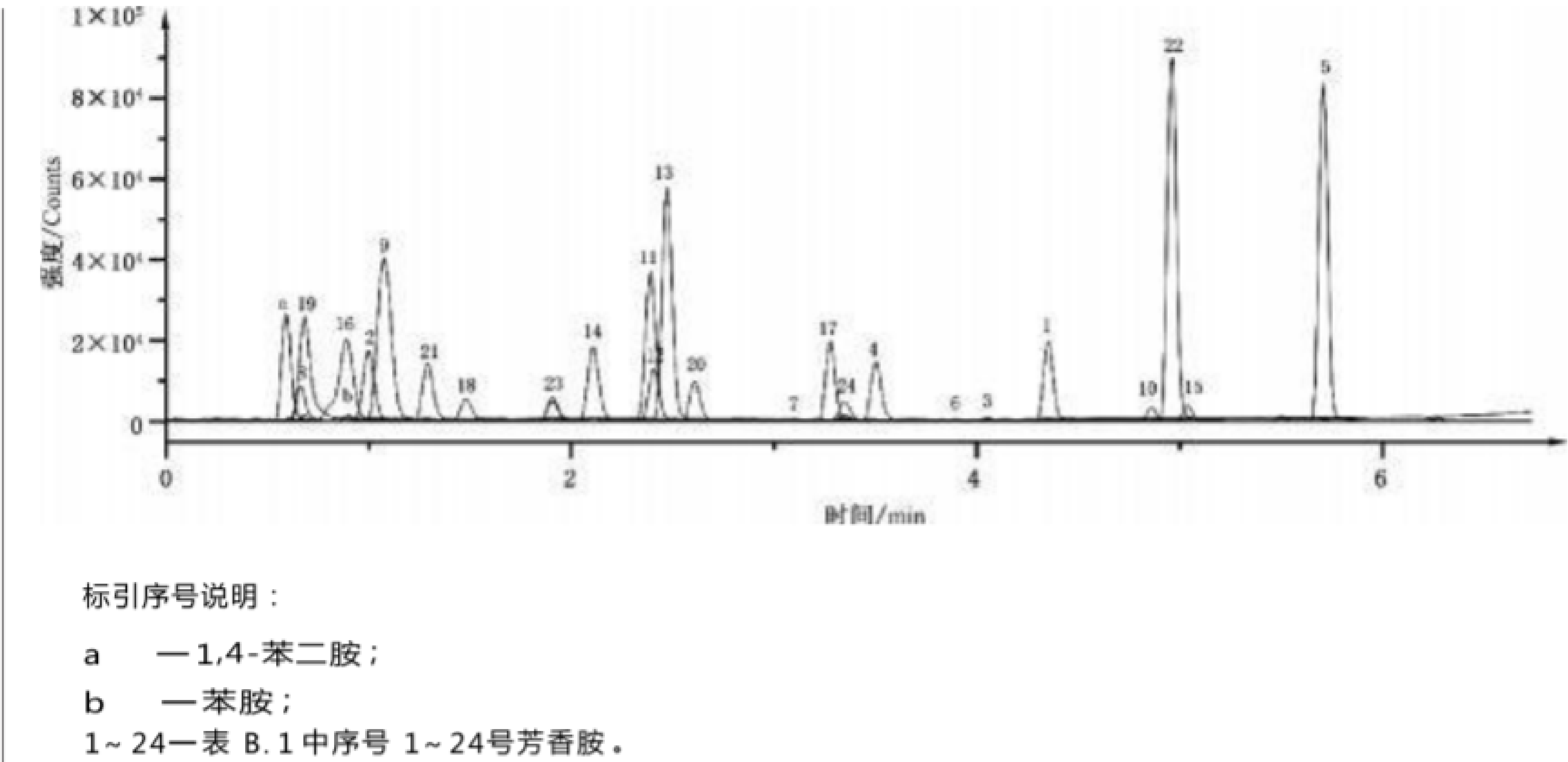


图 C.3 26种芳香胺标准物质的 HPLC-MS/MS多反应监测提取离子流图

C.3 气相色谱仪/质量选择检测器(GC-MS)

色谱柱 :如 DB-35MS(0.5 μm) ,35 m×0.25 mm,或相当者；

进样系统 :不分流；

进样口温度 :260 ℃；

载气 :氦气；

升温程序 :60 ℃保持 1 min, 以 10 ℃/min的速率升温至 170 ℃ ,保持 4 min; 以 10 ℃/min的速率升温至 210 ℃ ,保持 2 min;以 10 ℃/min的速率升温至 280℃ ,保持 3 min; 以 5 ℃/min的速率升温至 310 ℃ ,保持 2 min;

进样量 :0.5 μL;

检测器 :MS;

质谱接口温度 :280 ℃；

电离方式 :EI;

电离能量 :70 eV。

芳香胺和内标化合物的定性定量离子信息 :见表 C.5。

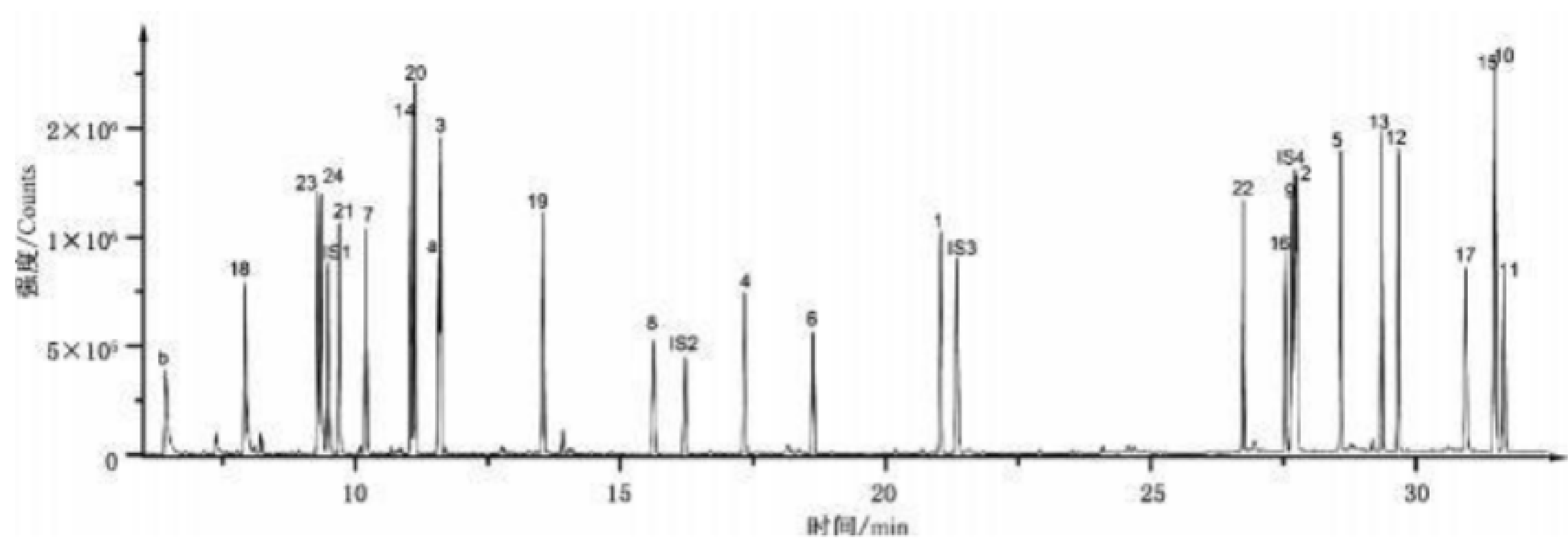
表 C.5 芳香胺和内标化合物的定性定量离子信息

化学名	CAS号	定量离子	定性离子
4-氨基联苯(4-aminobiphenyl)	92-67-1	169	115,141
联苯胺(benzidine)	92-87-5	184	156,167
4-氯邻甲苯胺(4-chloro-o-toluidine)	95-69-2	141	106,143
2-萘胺(2-naphthylamine)	91-59-8	143	115,116
邻氨基偶氮甲苯(o-aminoazotoluene)	97-56-3	225	106,134

表 C.5 芳香胺和内标化合物的定性定量离子信息 (续)

化学名	CAS号	定量离子	定性离子
5-硝基-邻甲苯胺(5-nitro-o-toluidine)	99-55-8	152	79,106
对氯苯胺(4-chloroaniline)	106-47-8	127	65,129
2,4-二氨基苯甲醚(2,4-diaminoanisole)	615-05-4	138	95,123
4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-diaminodiphenylmethane)	101-77-9	198	182,197
3,3'-二氯联苯胺(3,3'-dichlorobenzidine)	91-94-1	252	154,254
3,3'-二甲氧基联苯(3,3'-dimethoxybenzidine)	119-90-4	244	201,229
3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-dimethylbenzidine)	119-93-7	212	180,196
3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenylmethane)	838-88-0	226	120,211
2-甲氧基-5-甲基苯胺(2-methoxy-5-methylaniline)	120-71-8	137	94,122
4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺) [4,4'-methylene-bis-(2-chloro-aniline)]	101-14-4	266	231,268
4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-oxydianiline)	101-80-4	200	108,171
4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-thiodianiline)	139-65-1	216	124,184
邻甲苯胺(o-toluidine)	95-53-4	107	77,106
2,4-二氨基甲苯(2,4-diaminotoluene)	95-80-7	122	105,121
2,4,5-三甲基苯胺(2,4,5-trimethylaniline)	137-17-7	135	120,134
邻氨基苯甲醚(o-anisidine)	90-04-0	123	80,108
4-氨基偶氮苯(4-aminoazobenzene)	60-09-3	92	120,197
2,4-二甲基苯胺(2,4-xylidine)	95-68-1	121	106,120
2,6-二甲基苯胺(2,6-xylidine)	87-62-7	121	106,120
1,4-苯二胺(1,4-phenylenediamine)	106-50-3	108	80,81
苯胺(aniline)	62-53-3	93	65,66
萘-d8(naphthalene-d8)	1146-65-2	136	108,134
2,4,5-三氯苯二胺(2,4,5-Trichloroaniline)	636-30-6	195	197,199
蒽-d10(anthracene-d10)	1719-06-8	188	160,184
联苯胺-d8(benzidine-d8)	92890-63-6	192	164,193

26种芳香胺标准物质和内标化合物的 GC-MS总离子流图见图 C.4。



标引序号说明：

- a — 1,4-苯二胺；
- b — 苯胺；
- IS1 — 萘-d8；
- IS2 — 2,4,5-三氯苯二胺；
- IS3 — 蒽-d10；
- IS4 — 联苯胺-d8；
- 1~24—表 B.1 中序号 1~24号芳香胺。

图 C.4 26种芳香胺标准物质和内标物化合物的 GC-MS总离子流图



附录 D

(资料性)

不使用硅藻土柱进行液-液萃取的方法

D.1 概述

本附录描述了一种不使用硅藻土柱(见 6.3)筛查芳香胺(见表 B.1)的方法,即液-液萃取法。当任一种芳香胺含量在 5 mg/kg~ 100 mg/kg时,则使用本文件规定的硅藻土柱进行液-液萃取测定。试样制备按第 7章规定。

也可使用与本方法测定结果相当的其他筛查方法。

D.2 试剂

D.2.1 芳香胺标准工作溶液,每种芳香胺质量浓度 6.0 μg/mL,用合适溶剂稀释芳香胺标准储备溶液(见 5.9.1)。GC-MS分析时,用内标溶液(见 D.2.2.2)稀释。

D.2.2 芳香胺定量标准工作溶液,每种芳香胺质量浓度 0.8 μg/mL~ 20μg/mL。GC-MS分析时,用内标溶液(见 D.2.2.2)稀释。

注:选择合适浓度点建立标准曲线。

D.2.2.1 内标溶液(IS), $\rho = 10 \mu\text{g/mL}$ ,用叔丁基甲醚配制。

GC-MS分析时,可使用下列任一内标物:

- IS1:萘-d8,CAS号:1146-65-2;
- IS2:2,4,5-三氯苯胺,CAS号:636-30-6;
- IS3:蒎-d10,CAS号:1719-06-8。

D.2.2.2 联苯胺-d8,CAS号:92890-63-6。

用内标溶液(见 D.2.2.1)配制成质量浓度 5 μg/mL 的溶液。联苯胺-d8是气相色谱图中晚出峰芳香胺的合适指示物。

注:若联苯胺的定性分析采用 DAD,因氘代联苯胺与非氘代联苯胺的色谱峰无法分离,一般不用联苯胺-d8。

D.2.3 氢氧化钠水溶液,质量分数 40%。

D.2.4 氯化钠。

D.3 设备

D.3.1 水平振荡器,振频 5 次/s,振幅 2 cm~ 5 cm。

D.3.2 离心分离机,超过 3 000 r/min。

D.4 试验步骤

D.4.1 试样制备

按照 7.1规定,称取试样 0.6 g。

D.4.2 还原裂解

将试样置于反应器中,加入 8 mL预热至(70±2) °C的柠檬酸盐-氢氧化钠缓冲溶液(见 5.5)。密闭反应器,于(70±2) °C下保持(30±1)min。

然后加入 2.0 mL连二亚硫酸钠水溶液(见 5.6)以还原裂解偶氮基团,密闭振摇,立即再于(70±

2) °C下保持(30±1)min。取出后在 2 min内冷却至室温(20 °C ~ 25 °C)。

D.4.3 芳香胺的分离和浓缩

在反应液中加入 0.5 mL氢氧化钠水溶液(见 D. 2. 3)、7 g 氯化钠(见 D. 2. 4)和 3 mL 内标溶液(见 D. 2. 2. 1),置于水平振荡器(见 D. 3. 1)中振摇(15±1)min。使用离心分离机(见 D. 3. 2)使两相完全分离。若两相完全分离,可不进行浓缩,取上层清液进行测定。

若两相不能完全分离,在不高于 50 °C条件下将叔丁基甲醚提取液浓缩至近 1 mL(不可蒸干)。如需更换其他溶剂,采用低流速惰性气体缓慢吹干残留溶剂(见 8.2)。立即用合适的溶剂将残留物定容,如乙腈或者叔丁基甲醚,经滤膜(见 6.7)过滤后及时上机分析。如果 24 h 内不能完成进样,于 -18 °C以下冷冻保存。

注 1: 如果条件控制不佳,驱除溶剂(在旋转蒸发器中蒸干溶剂)会导致芳香胺的损失。

注 2: 由于基质问题,个别芳香胺(如 2,4-二氨基 甲苯和 2,4-二氨基苯 甲醚)的稳定性较差,尤其是 甲醇作为溶剂。如未及时测定,芳香胺在仪器分析时不能检出。

D.4.4 芳香胺的定性和定量分析

芳香胺的定性可使用色谱仪(见 6.6),也可使用其他方法。如果测定到表 B.1所列的任一芳香胺含量在 5 mg/kg~ 100 mg/kg之间,使用第 8章所述方法重新分析。建立至少 6 个点(含空白)的标准曲线,通过 HPLC-DAD或 GC-MS进行定量。使用 GC-MS时,如果指示物联苯胺-d8(见 5.9.5)的回收率低于 30%(由于基体效应或其他未知因素),部分芳香胺可能会检测不出。此时则使用 HPLC对晚洗脱的芳香胺(表 B.1中序号为 2、9、10、11、12、13、15、16和 17)进行分析。

D.4.5 核查程序

将 60 µL芳香胺标准储备溶液(见 5.9.1)(或含有每种芳香胺 18µg的其他体积),2 mL水[替代连二亚硫酸钠水溶液(见 5.6)]加入装有 8 mL柠檬酸盐-氢氧化钠缓冲溶液(见 5.5)的反应器(见 6.1)中,然后按处理试样的操作步骤(见 D.4.3、D.4.4)。如果不浓缩样液,各芳香胺的回收率比较稳定,核查程序可以包含在方法验证中。用芳香胺标准工作溶液(见 D.2.1)对核查溶液进行定量。表 B.1 中芳香胺的回收率需达到:

- 序号 1~4、7、9~17、20~21的芳香胺回收率不低于 70%;
- 序号 8 的芳香胺回收率不低于 20%;
- 序号 18、19、23和 24的芳香胺回收率不低于 50%;
- 苯胺回收率不低于 70%。

注: 目前无法给出上述以外芳香胺的回收率(例如 1,4-苯二胺),序号 5、6 和 22芳香胺见表 B.1注。

附录 E  
(资料性)

判定指南-结果的分析和说明

E.1 概述

本附录给出补充性的技术指南,并不是质疑本方法测试结果的可靠性。芳香胺含量较少时可能会产生假阳性结果,GB 18401—2010规定了致癌芳香胺的限量值 ≤20mg/kg。若致癌芳香胺的测定量超过 20 mg/kg,可推定样品中使用了某一种禁用偶氮染料。

由于某些芳香胺(见表 E.1)存在同分异构体,要注意确保被测物色谱和光谱与标准芳香胺的一致。微量组件测定时,结果不确定性较大。

E.1.1 4-氨基偶氮苯的测定

经本方法测定,4-氨基偶氮苯分解为苯胺和 1,4-苯二胺(例如 C.I.分散黄 23)。由于 1,4-苯二胺受到检出限和回收率的原因,可能只检出苯胺。若测定的苯胺和/或 1,4-苯二胺含量大于 5 mg/kg,按照 GB/T 23344测定 4-氨基偶氮苯。

E.1.2 假阳性结果

表 E.1 给出了可能产生假阳性结果的物质(包括同分异构体的干扰)。

表 E.1 假阳性结果的可能来源

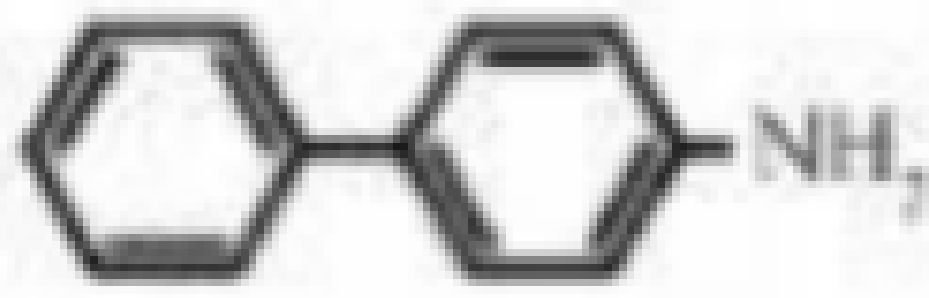
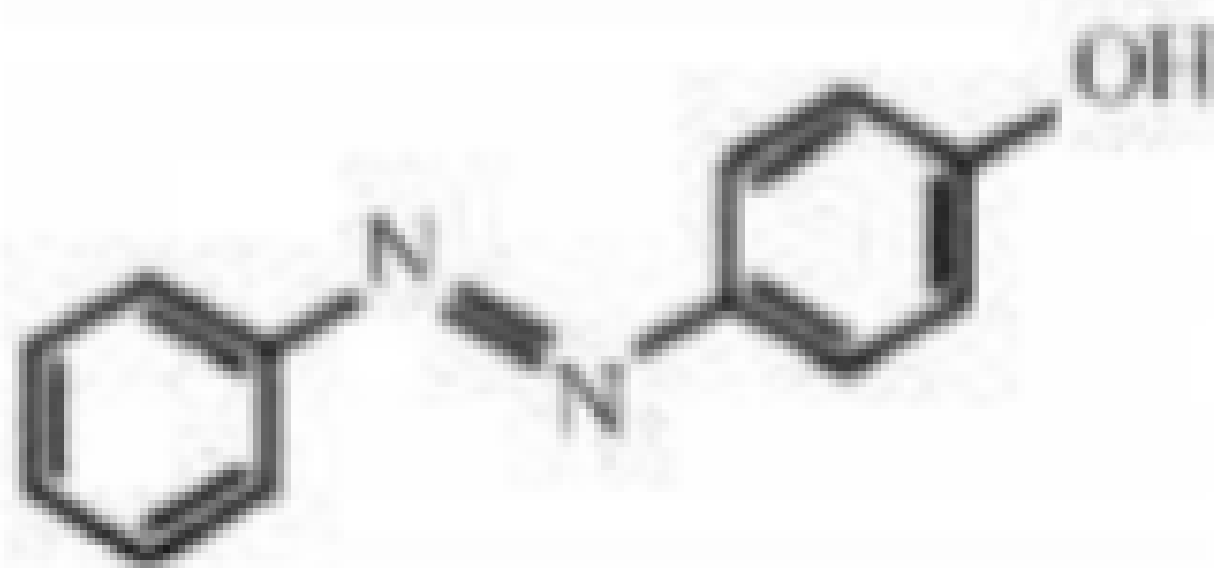
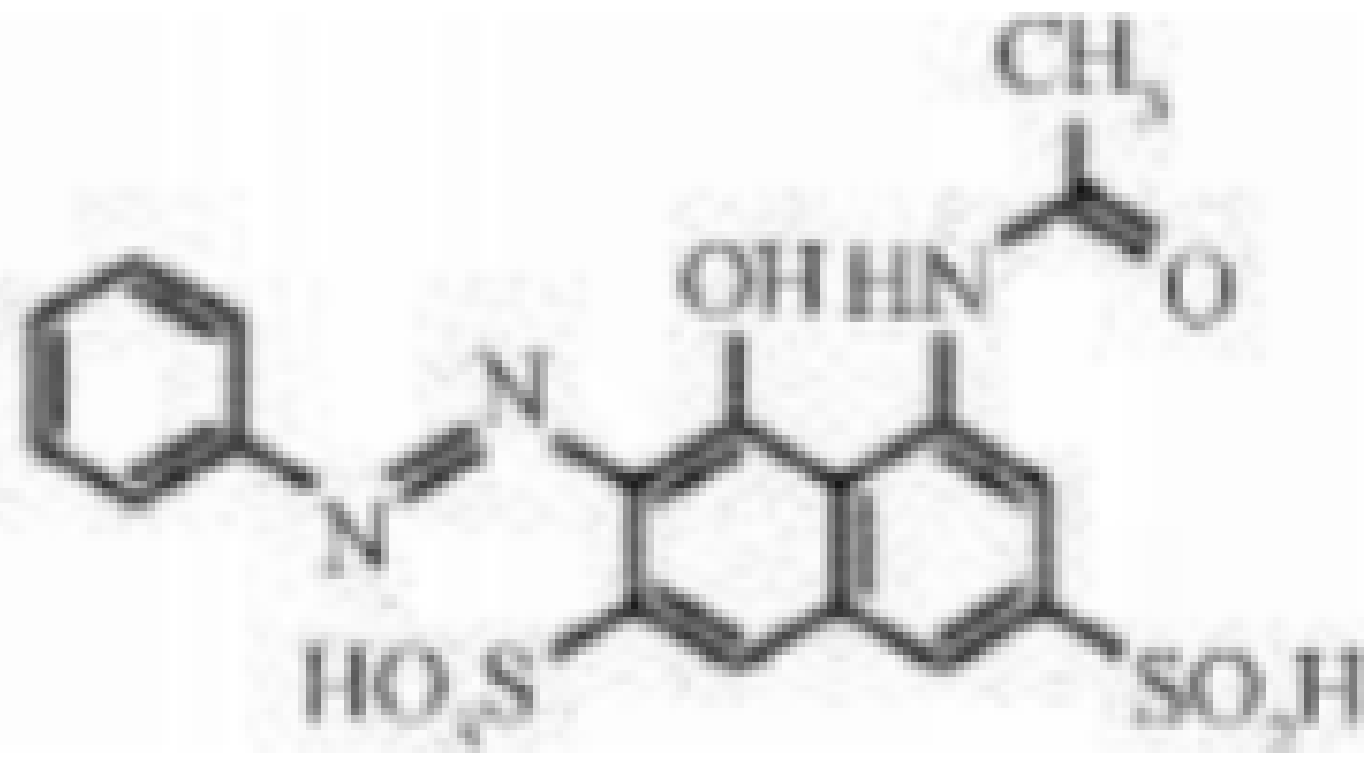
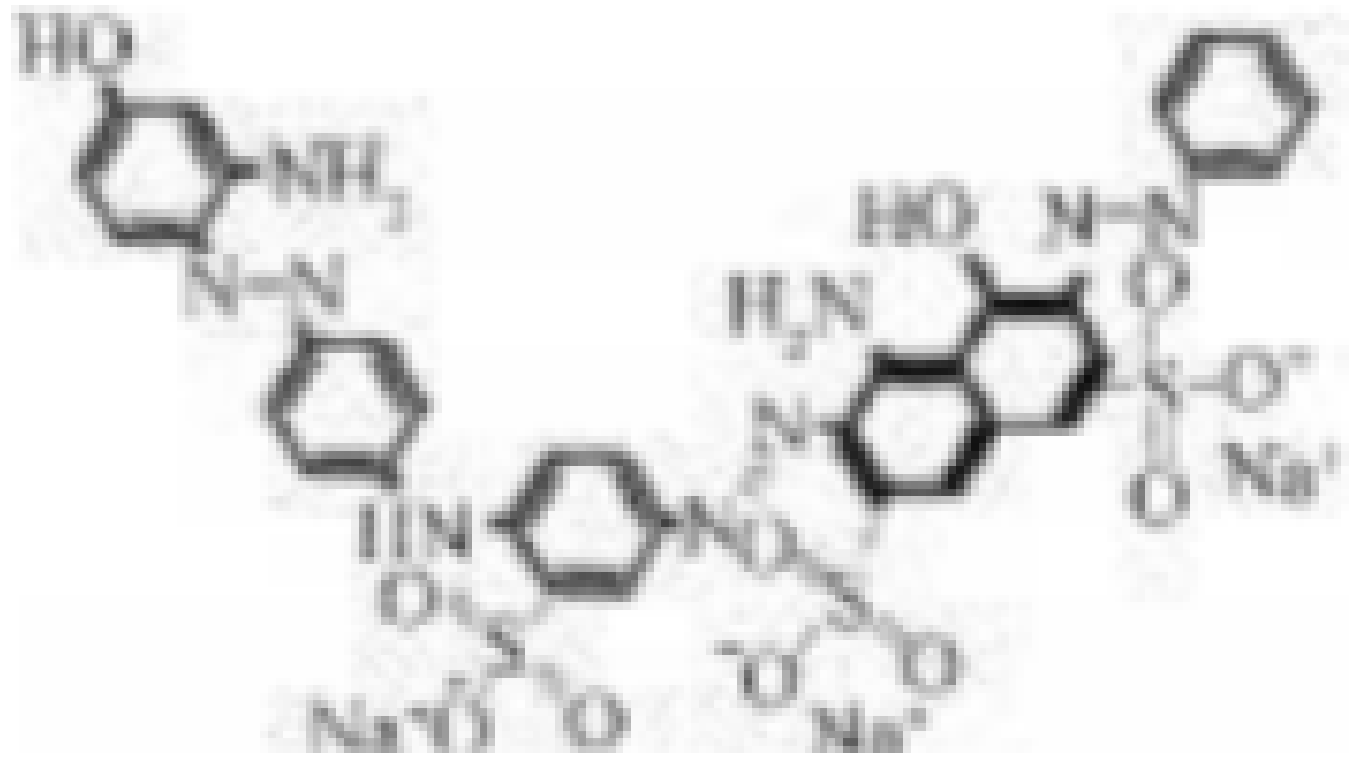
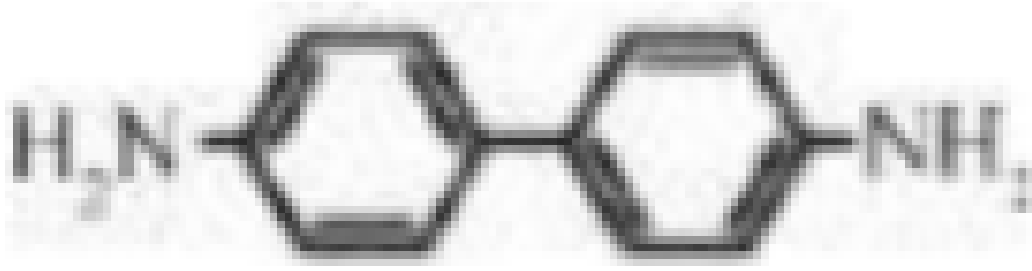
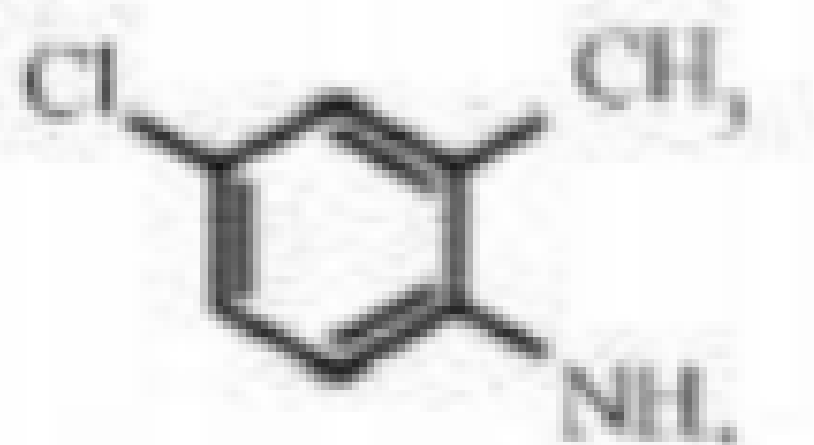
编号	CAS号	芳香胺		产生假阳性结果相关的物质和来源		
		化学名称	化学结构	化学名称/ 同分异构体的数量	化学结构	备注
1	92-67-1	4-氨基联苯		溶 剂 黄 7 (SY7)：4-苯基偶氮苯酚		1. 氨基联苯形成的情况比较特殊 2. 染料分子重排时可能形成了 4-氨基联苯 3. 列出了该类型的3种染料
				酸 性 红 1 (AR1)		
				直接黑 168		
2	92-87-5	联苯胺				无须进一步关注
3	95-69-2	4-氯邻甲苯胺		共 10种 同分异构体		关注同分异构体

表 E.1 假阳性结果的可能来源 (续)

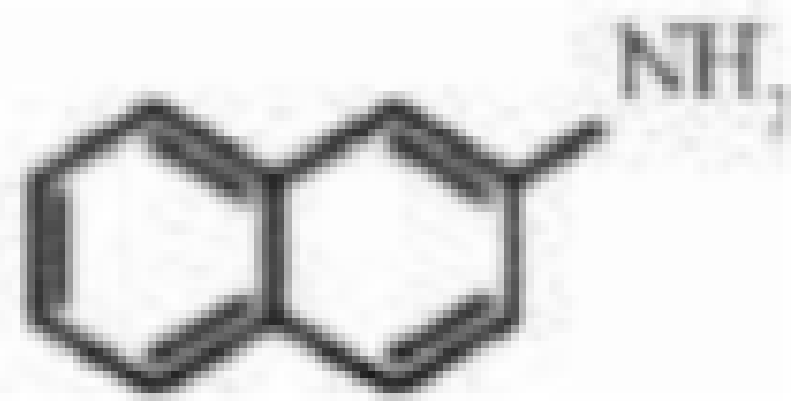
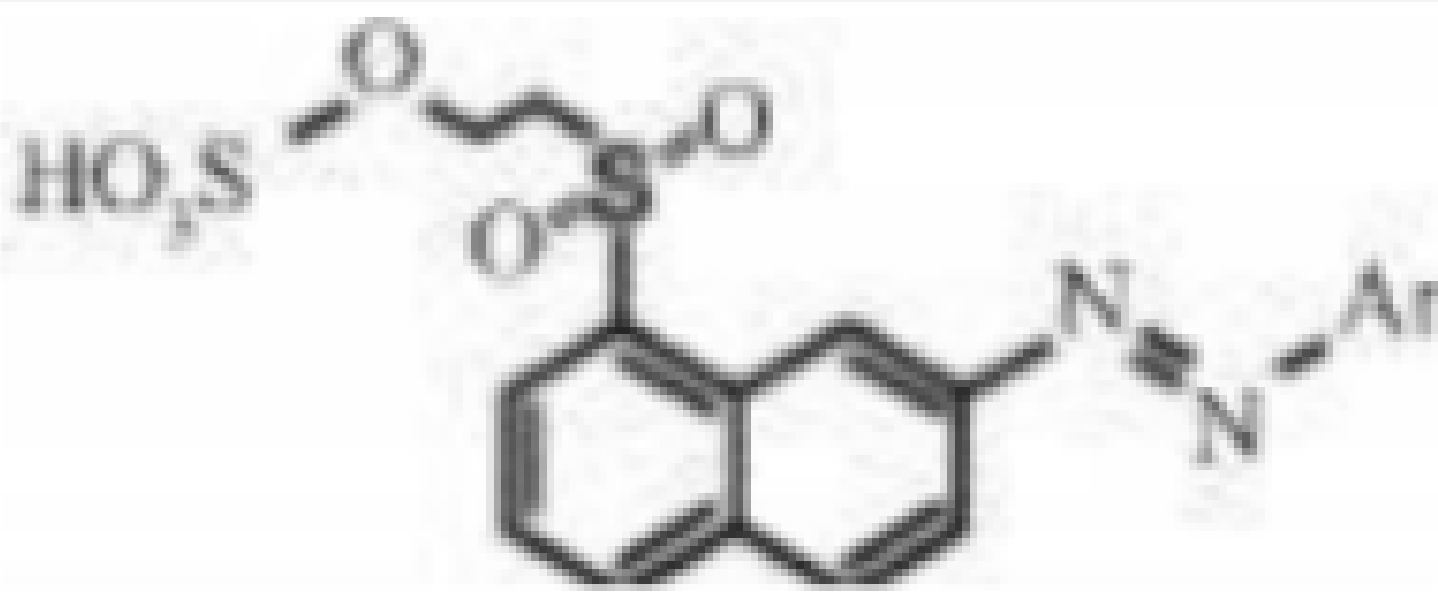
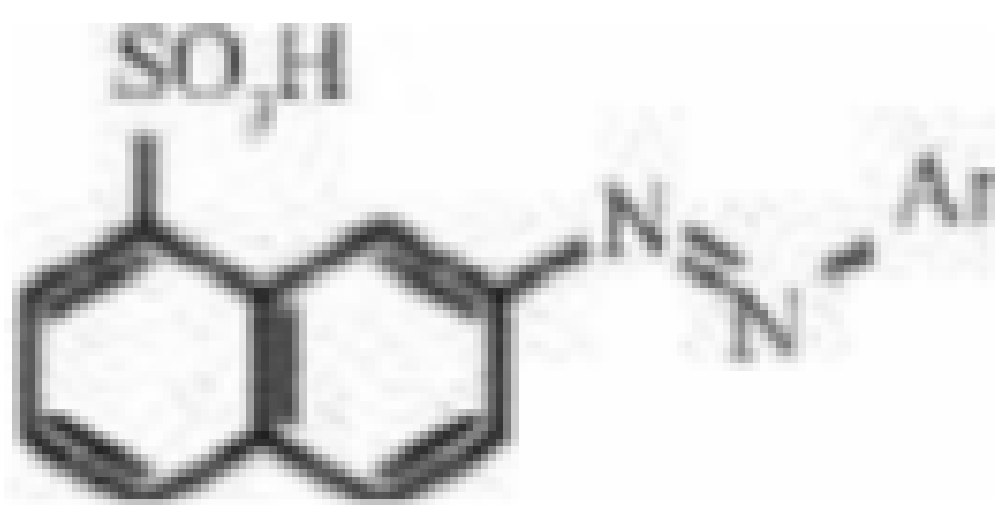
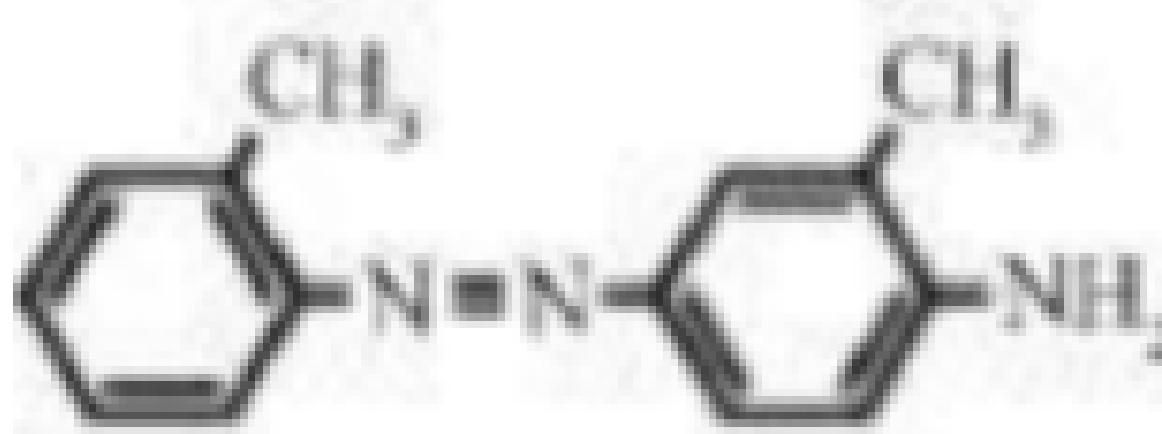
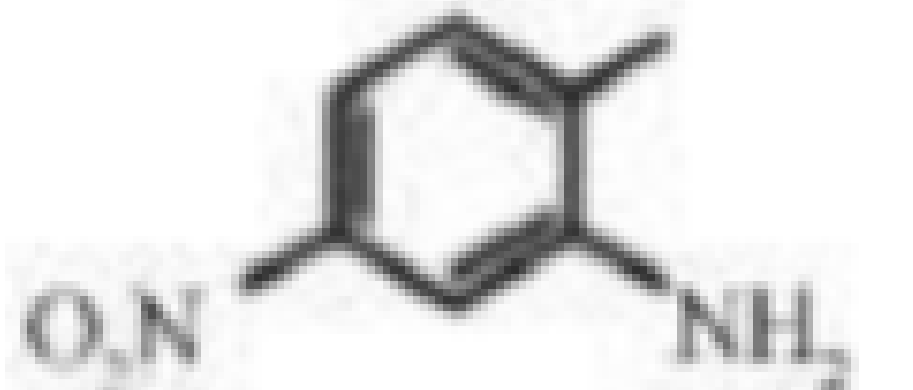
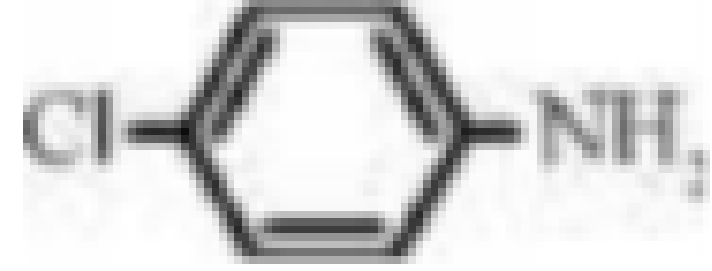
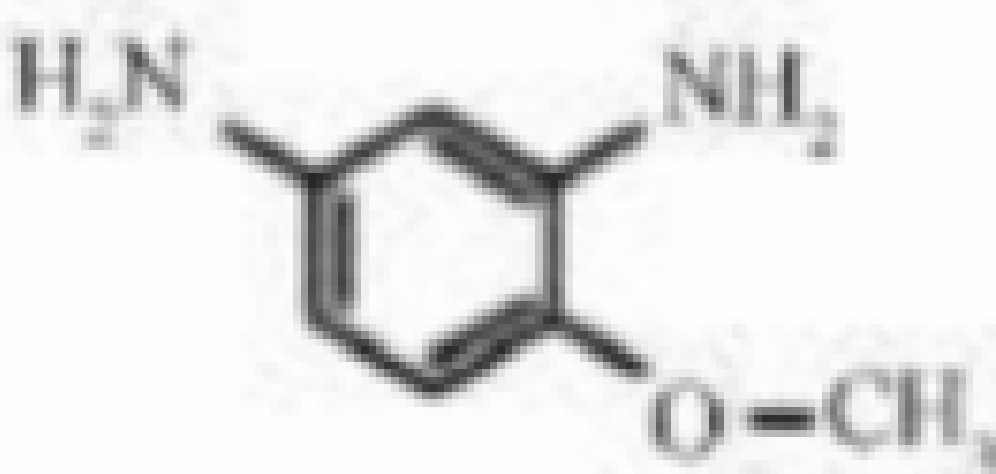
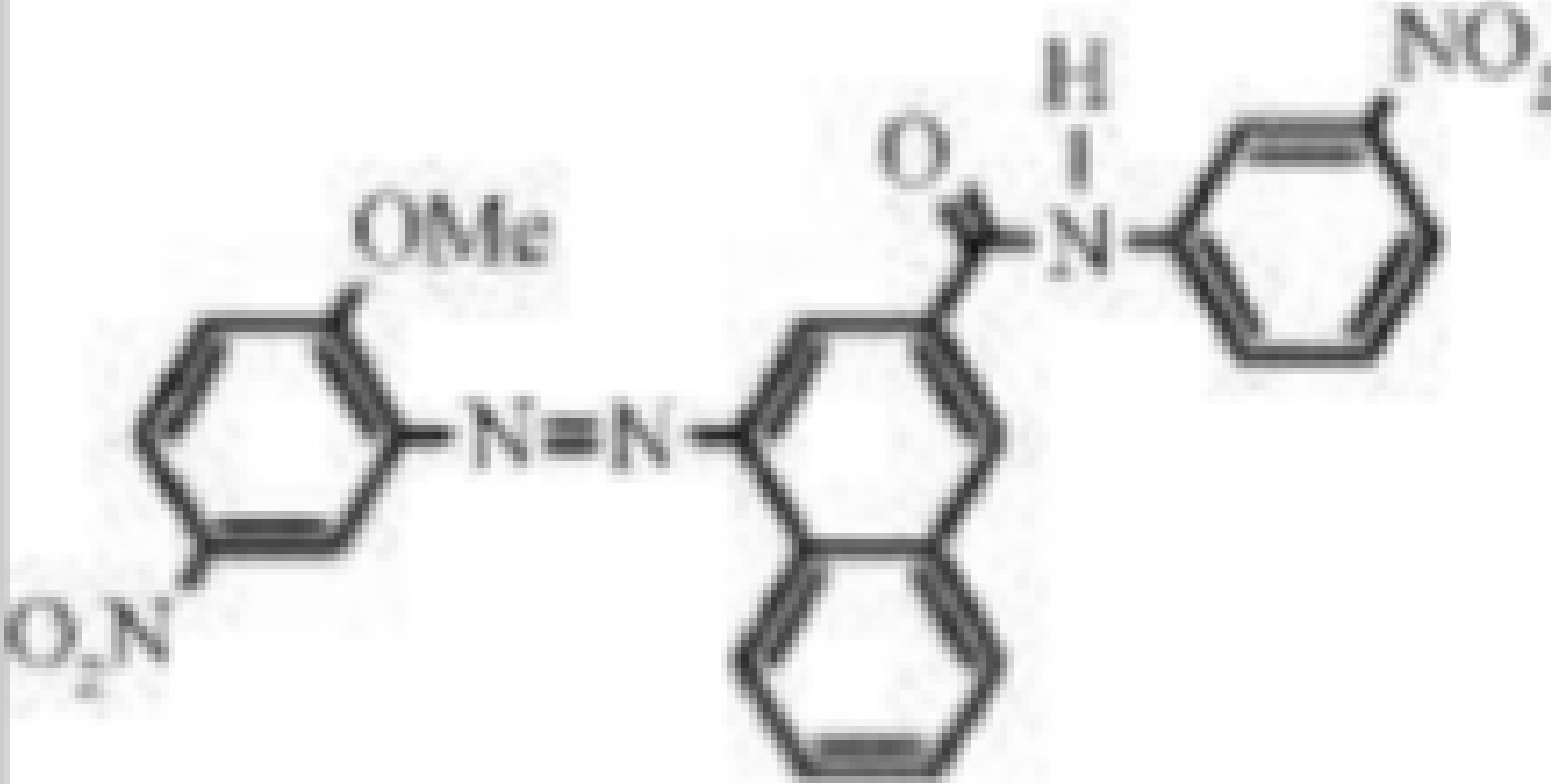
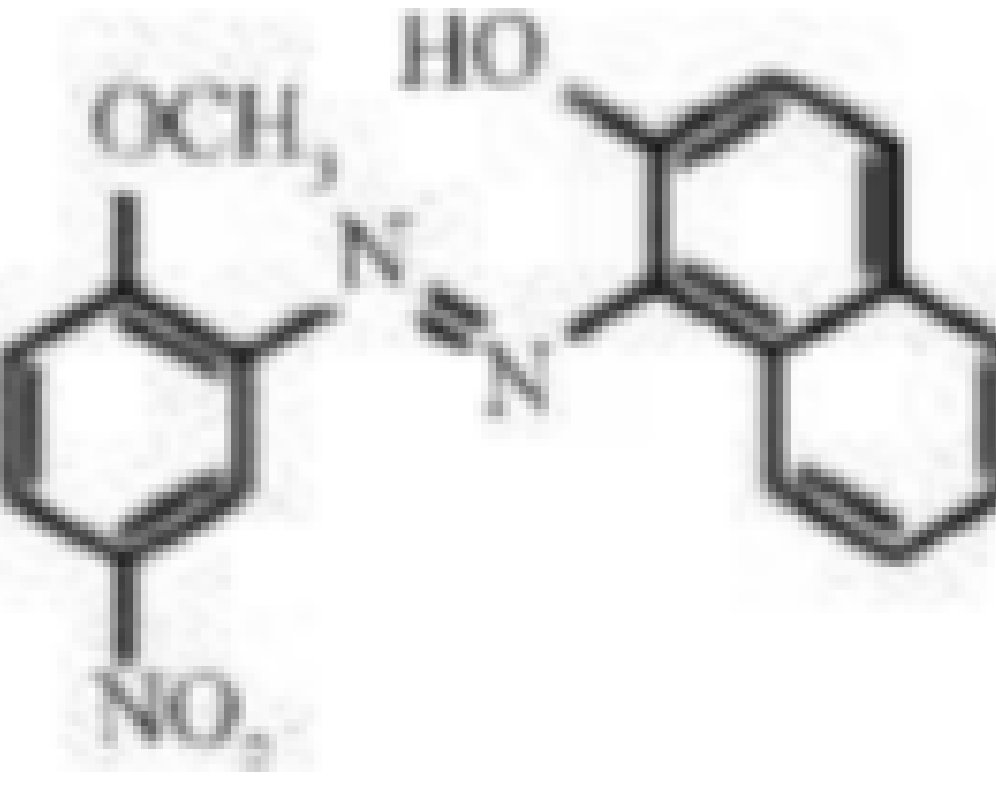

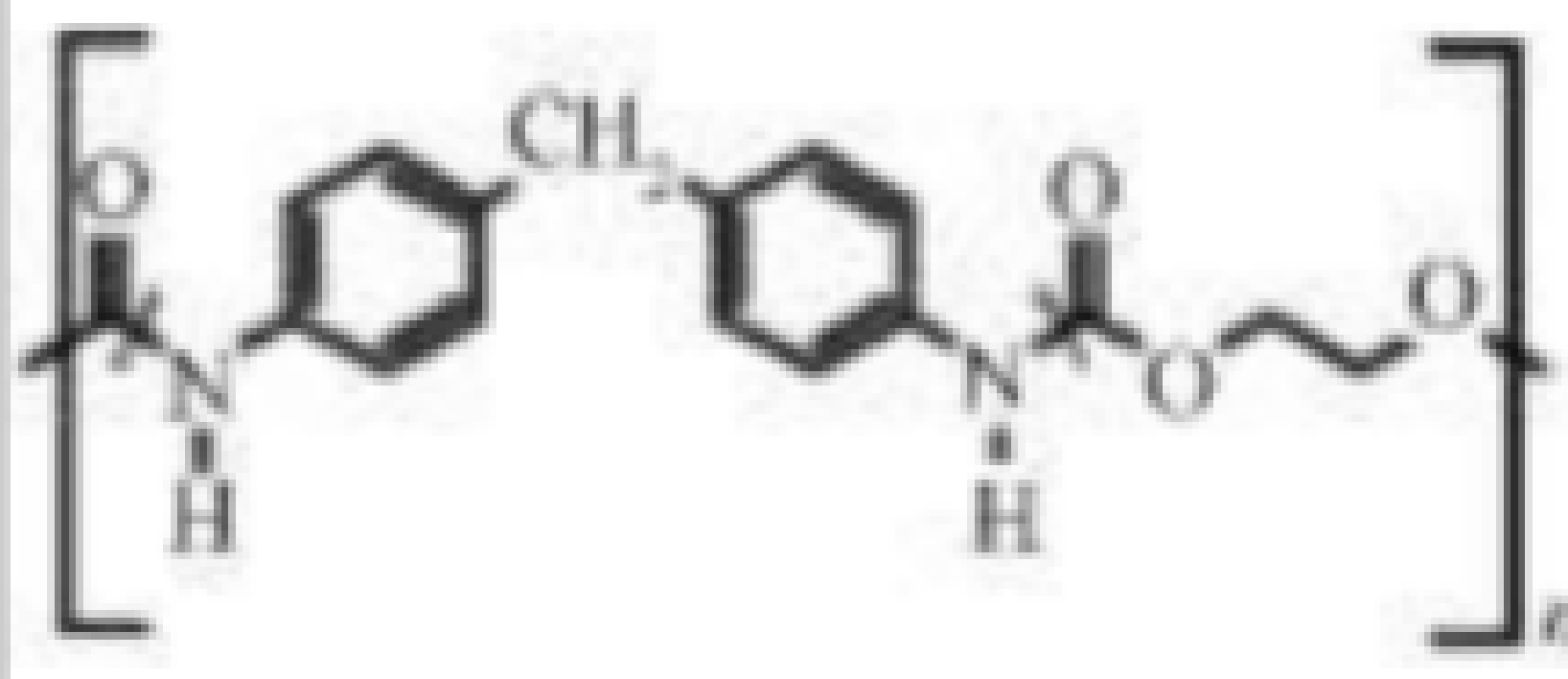
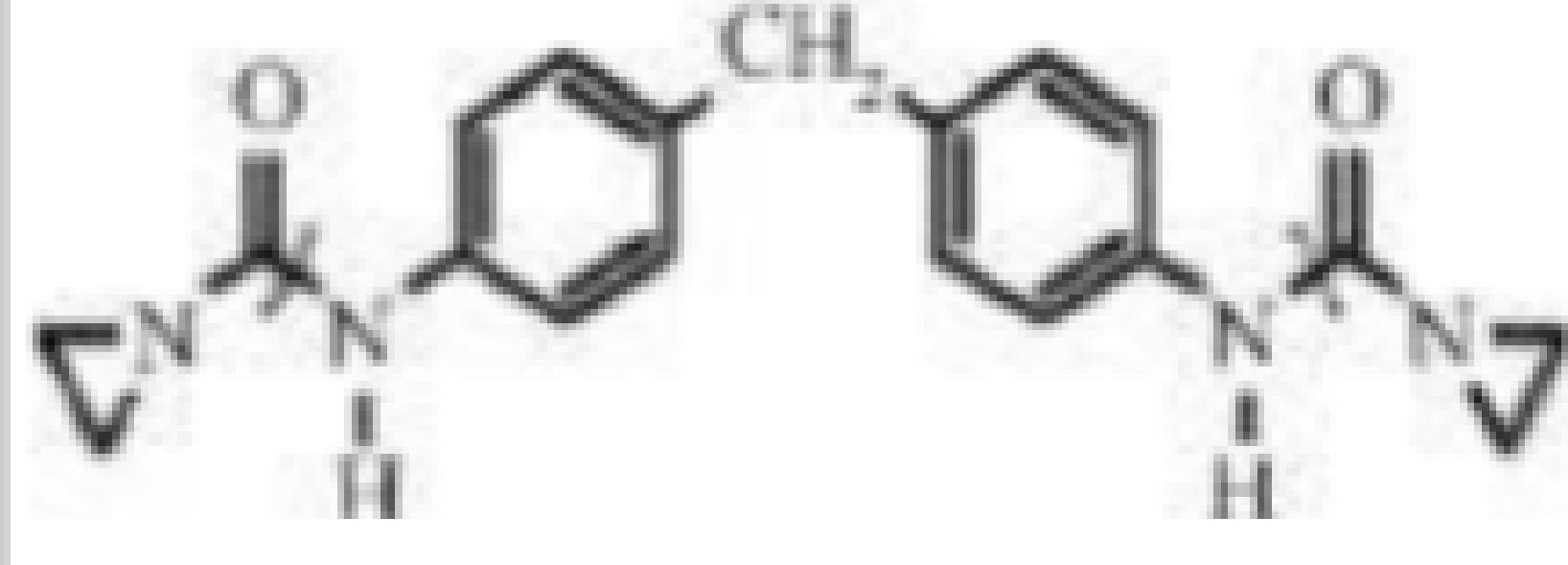
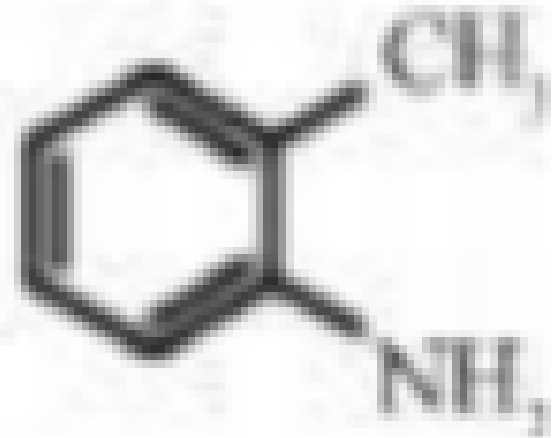
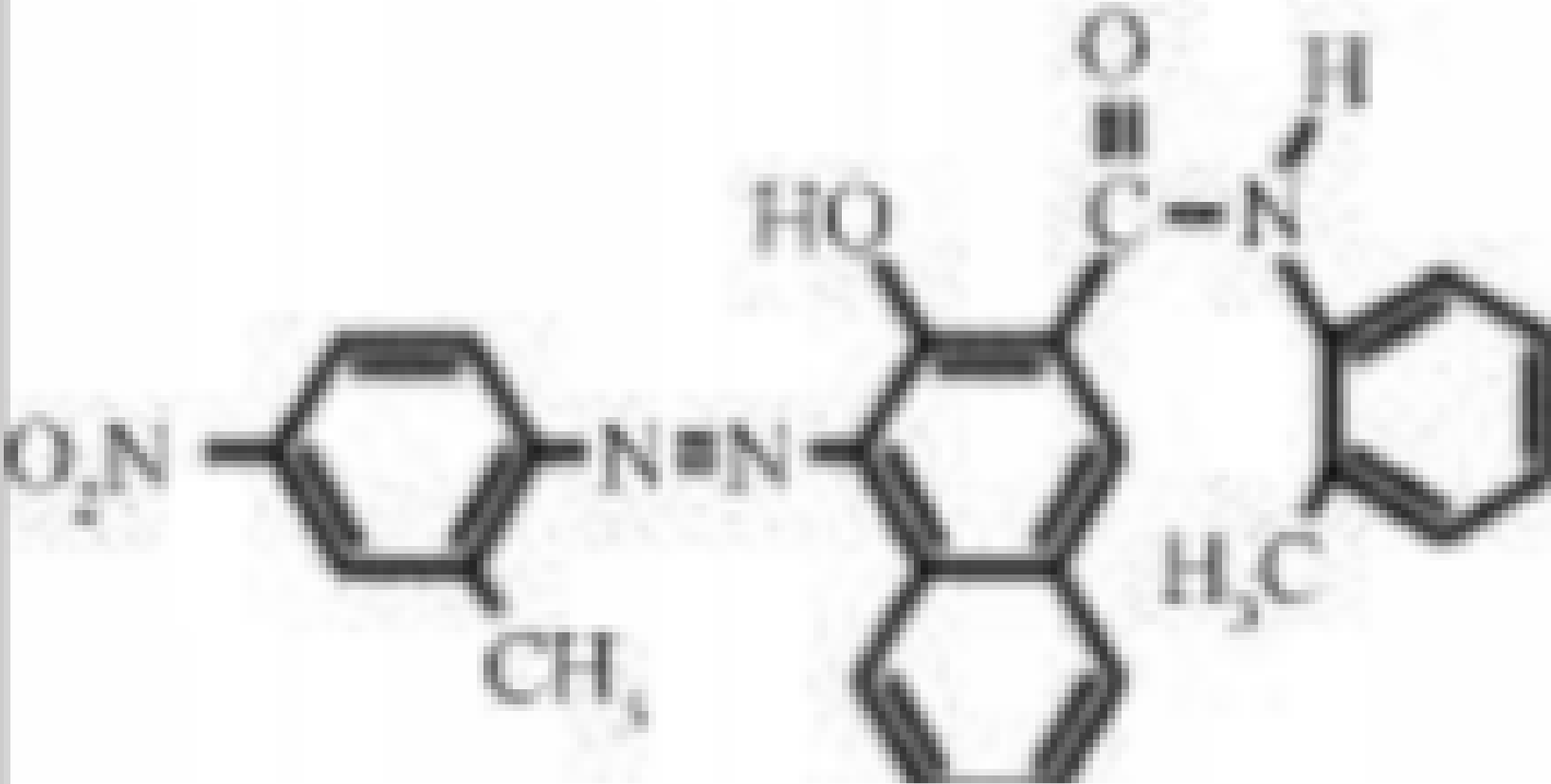
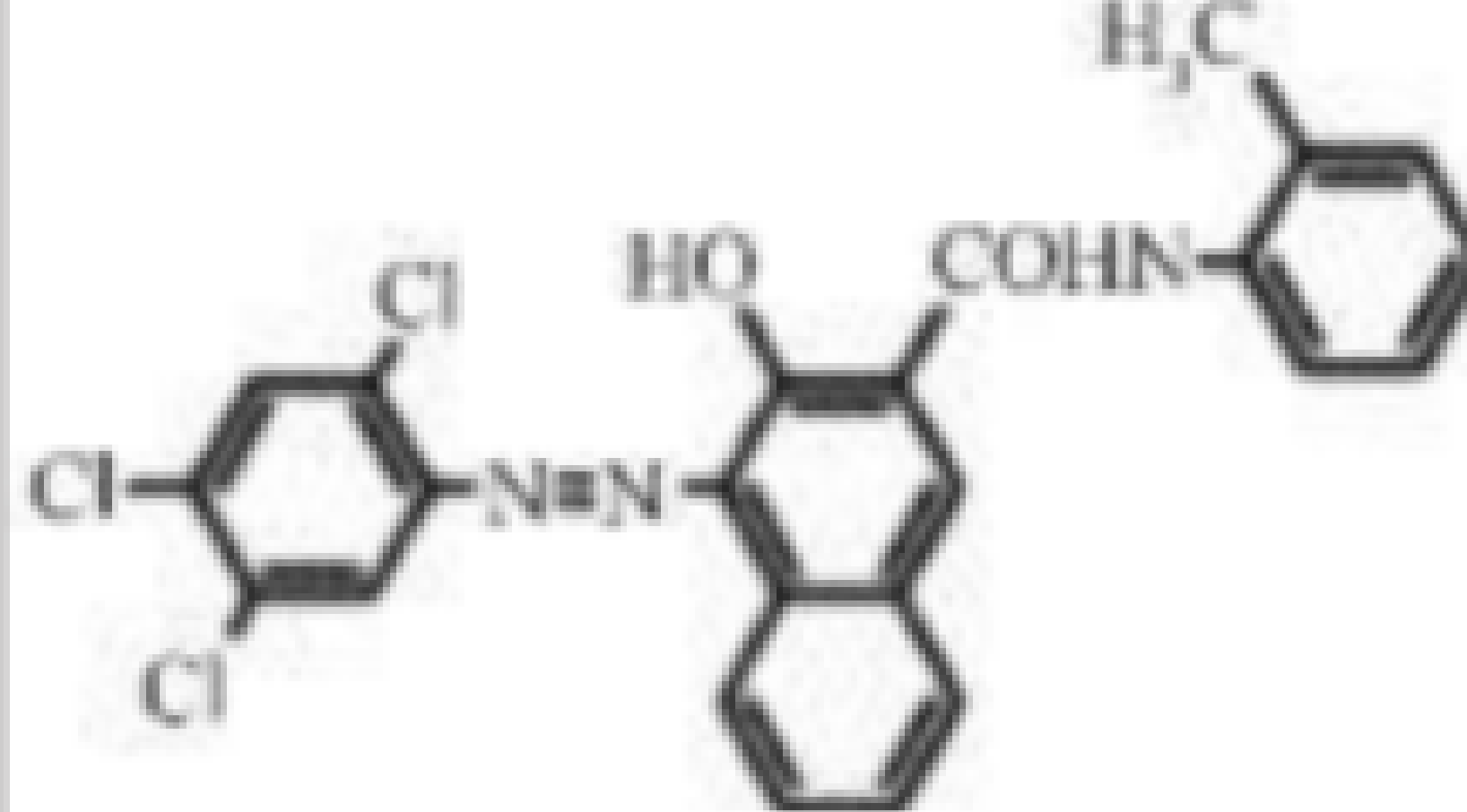
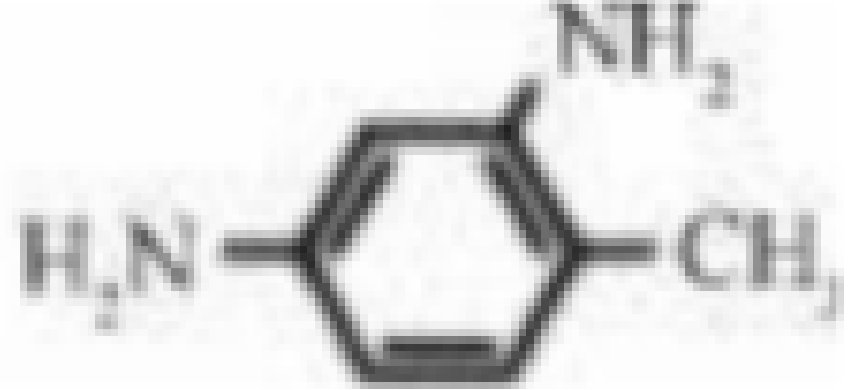
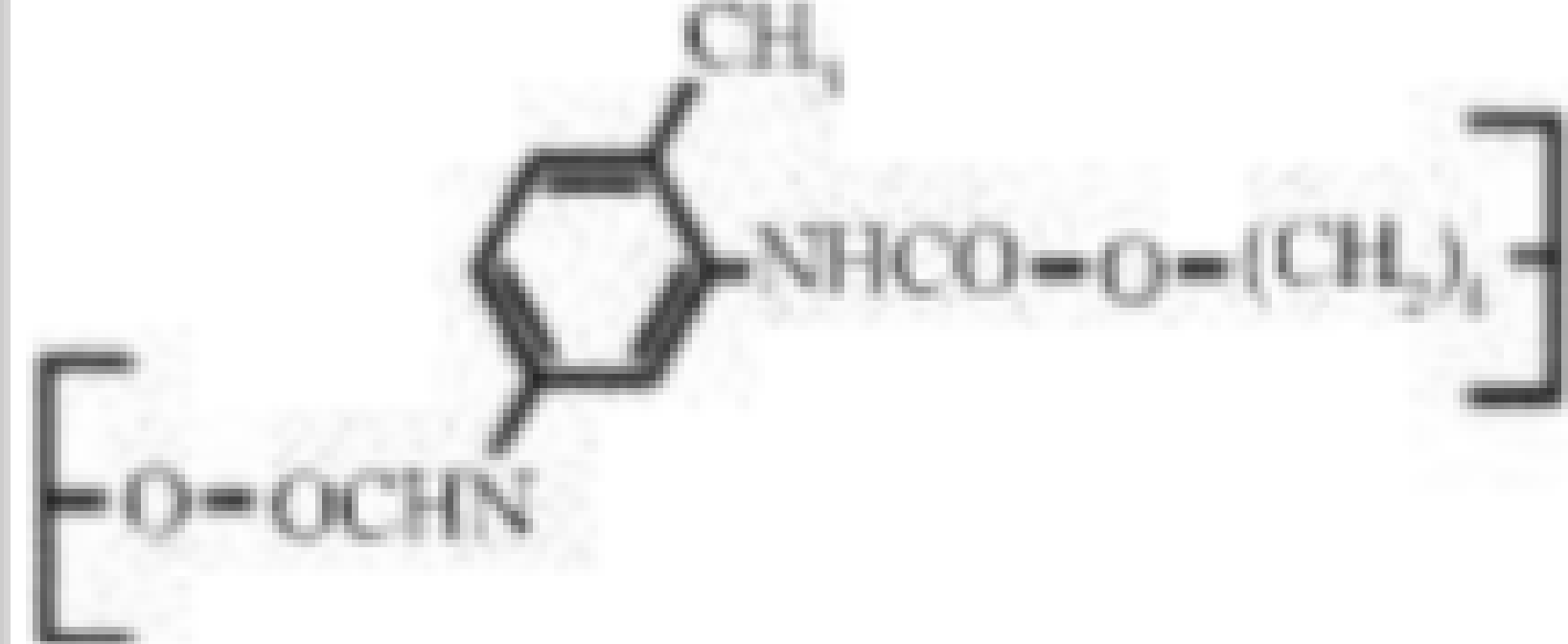
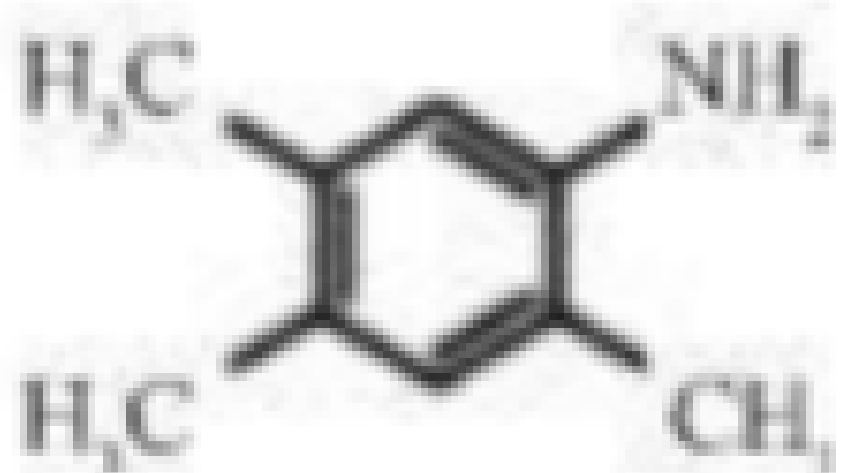
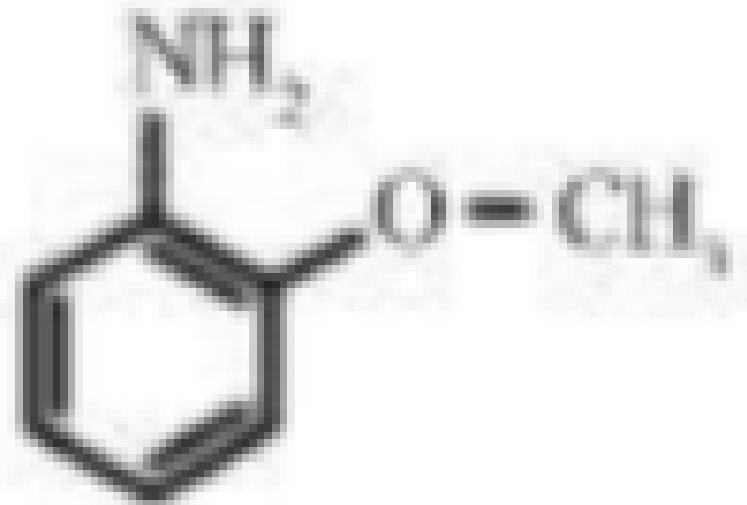
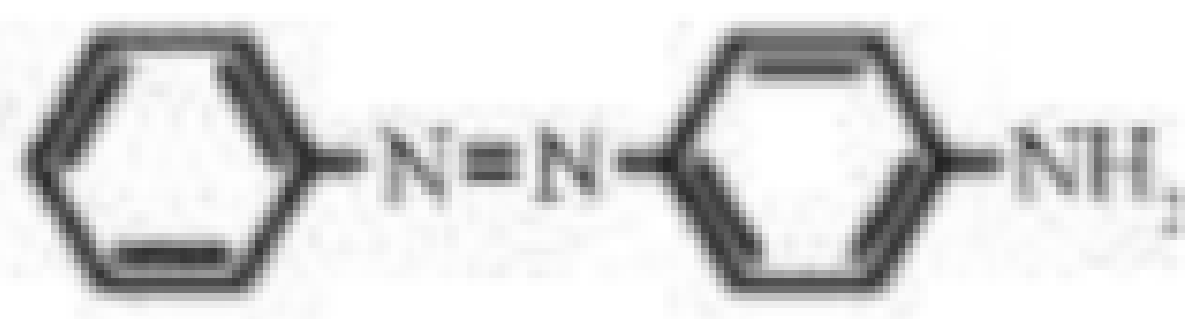
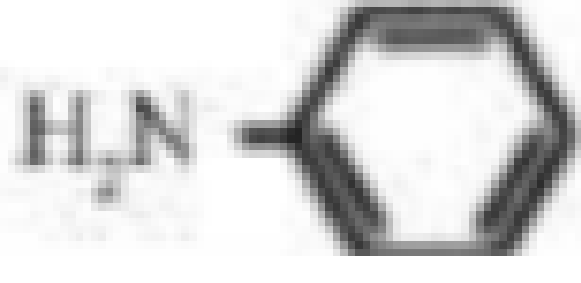
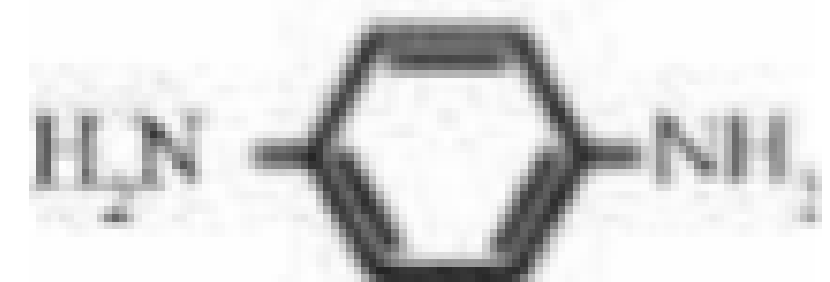
编号	CAS号	芳香胺		产生假阳性结果相关的物质和来源		
		化学名称	化学结构	化学名称/ 同分异构体的数量	化学结构	备注
4	91-59-8	2-萘胺		活性红 174		有脱除磺酸基的可能性,但几率较低
				含有吐氏酸结构的染料		关注杂质 2-萘胺
				共 2 种 同分异构体		关注同分异构体
5	97-56-3	邻氨基偶氮甲苯				有可能检出邻甲苯胺,见序号 18
6	99-55-8	5-硝基-邻甲苯胺				有可能检出 2,4-二氨基甲苯,见序号 19
7	106-47-8	4-氯苯胺		共 3 种 同分异构体		关注同分异构体
8	615-05-4	2,4-二氨基苯甲醚		颜料红 23		还原步骤分为两步： 1. 生成 2-甲氧基-5-硝基苯胺 2. 生成 2,4-二氨基苯甲醚
				颜料橙 3		列出两种 2-甲氧基-5-硝基苯胺偶氮染料(见 E.2.1 和 E.2.2.3)
				共 6 种 同分异构体		关注同分异构体
9	101-77-9	4,4'-二氨基二苯甲烷		4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯聚氨酯聚合物 (MDI)		固化泡沫印花的聚合物发生高温裂解,通过液相色谱验证气相色谱结果
				N,N'-(亚甲基二苯基)-二(氮杂环丙烷-1-甲酰胺)		印花工艺中的交联剂

表 E.1 假阳性结果的可能来源 (续)

编号	CAS号	芳香胺		产生假阳性结果相关的物质和来源		
		化学名称	化学结构	化学名称/ 同分异构体的数量	化学结构	备注
10	91-94-1	3, 3'-二氯联苯胺				无须进一步处理。 颜料黑 7 和颜料橙 13、34 的混合物会产生该物质
11	119-90-4	3, 3'-二甲氧基联苯胺				无须进一步关注
12	119-93-7	3, 3'-二甲基联苯胺		色酚 5		酰胺键在气相色谱中高温裂解,通过液相色谱验证气相色谱结果
				色酚 5 偶合染料		色酚 5 的酰胺键在气相色谱中高温裂解,通过液相色谱验证气相色谱结果
13	838-88-0	3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯甲烷				无须进一步关注(需关注可能出现相似的质谱图但不同的洗脱时间)
14	120-71-8	2-甲氧基-5-甲基苯胺		共 10 种 同分异构体		关注同分异构体
15	101-14-4	4, 4'-亚甲基二-(2-氯苯胺)		4, 4'-亚甲基双 (2-氯苯胺) 2, 2'-二氯 4, 4'-亚甲基二苯胺		此芳香胺本身为TDI型聚氨酯、聚氨酯树脂以及环氧树脂的固化剂
16	101-80-4	4, 4'-二氨基二苯醚		4, 4'-二氨基二苯醚		此芳香胺本身为环氧树脂和热固性树脂的固化剂,通过加热或辐射固化聚合物,不可逆转
17	139-65-1	4, 4'-二氨基二苯硫醚				无须进一步关注



表 E.1 假阳性结果的可能来源 (续)

编号	CAS号	芳香胺		产生假阳性结果相关的物质和来源		
		化学名称	化学结构	化学名称/ 同分异构体的数量	化学结构	备注
18	95-53-4	邻甲苯胺		颜料红 12		颜料的酰胺键在气相色谱中高温裂解,通过液相色谱验证气相色谱结果
				颜料红 112		
				共 3 种 同分异构体		关注同分异构体。 气相色谱不易分离,可选用极性或低升温速率的条件、液相色谱分离
19	95-80-7	2, 4-二氨基甲苯		聚氨酯聚合物用的 2,4'-甲苯二异氰酸酯(TDI)		固化泡沫印花的聚合物
				共 6 种 同分异构体		关注同分异构体
20	137-17-7	2, 4, 5-三甲基苯胺		共 6 种 同分异构体		关注同分异构体
21	90-04-0	邻氨基苯甲醚				在气相色谱中高温裂解,通过液相色谱验证气相色谱结果
				共 3 种 同分异构体		关注同分异构体
22	60-09-03	4-氨基偶氮苯				4-氨基偶氮苯本身是“溶剂黄 1”,按 GB/T 23344测定
其他相关胺类物质						
23	62-53-3	苯胺				按 GB/T 23344测定
24	106-50-3	1, 4-苯二胺		共 3 种 同分异构体		关注同分异构体

E.2 发生假阳性结果的处理指南与解释

E.2.1 由同分异构体产生假阳性结果的原因

按表 E. 1分析 24种芳香胺和多种同分异构体。许多芳香胺都有同分异构体，目标芳香胺与同分异构体分离不充分可能产生假阳性结果。多个苯环的芳香胺也有可能存在同分异构体，这种情况比较少见且容易分离。

E.2.2 其他原因

E.2.2.1 GC进样器高温裂解

序号 12、18和 21的芳香胺在 GC高温裂解过程中容易发生酰胺键裂解，而序号 9和 19 的芳香胺可能是由聚氨酯聚合物在高温下发生裂解而得到假阳性结果，则用其他色谱方法确认。

E.2.2.2 化学处理

由于聚氨酯、交联剂以及其他物质的干扰，序号 9、15、16和 19的芳香胺可能会有假阳性结果。

简单区分芳香胺来源的方法是用水代替连二亚硫酸钠溶液进行前处理。如果两种溶剂得到的结果相当，则芳香胺的来源为其他物质而非偶氮染料。

必要时可给出以下说明：

按本文件测定的芳香胺种类及其含量，单位为 mg/kg。不经过连二亚硫酸钠溶液还原处理也得到了相似结果，可认为此芳香胺的产生并非来源于偶氮染料而是其他物质。未检出可分解为表 B. 1所列致癌芳香胺的偶氮染料。

E.2.2.3 染料

某些不含偶氮基的染料在处理过程(连二亚硫酸钠还原裂解)中，会间接生成序号 1、4和 8的芳香胺。目前无法区分这些染料与禁用偶氮染料的显著差异。需根据染料结构的信息，通过证据(如染料商或染料制造商的可追溯性记录)证明试样中不存在偶氮染料，才能确认假阳性结果。

如果需要，可按以下举例给出说明：

所检出的芳香胺可能来源于其他物质，其来源无法确定。

当检出 4-氨基联苯、2-萘胺和 2,4-二氨基苯甲醚时，如果没有附加信息例如染料的分子结构式等，则无法确定样品中是否存在可释放芳香胺(见表 B. 1)的禁用偶氮染料。

注：当检出 4-氨基联苯、2-萘胺时，染料分子结构中可能包含芳香胺结构，但不含有偶氮基。

当检出 2,4-二氨基苯甲醚时，偶氮染料分子结构中可能不含 2,4-二氨基苯甲醚但含有 2-甲氧基-5-硝基苯胺，测定过程可释放出 2-甲氧基-5-硝基苯胺，进而生成 2,4-二氨基苯甲醚。

附录 F  
(资料性)  
颜 料

F.1 颜料染色

F.1.1 原液着色

原液着色是指合成纤维在纺丝成型前,加入颜料制得有色纤维的着色方法。采用这种方法的常见纤维包括聚酰胺纤维、聚丙烯腈纤维、聚酯纤维和聚烯烃纤维。

原液着色和分散染料染色的纤维无法通过目测区分,可通过二甲苯萃取后纤维变色情况进行区分。

F.1.2 纤维染色

颜料可用于各种纤维(包括玻璃纤维)的染色,无须后处理,一步染色,成本较低。通过胶黏剂将颜料固着纤维表面。通过显微镜可区分颜料染色纤维与分散染料染色纤维,见图 F.1。

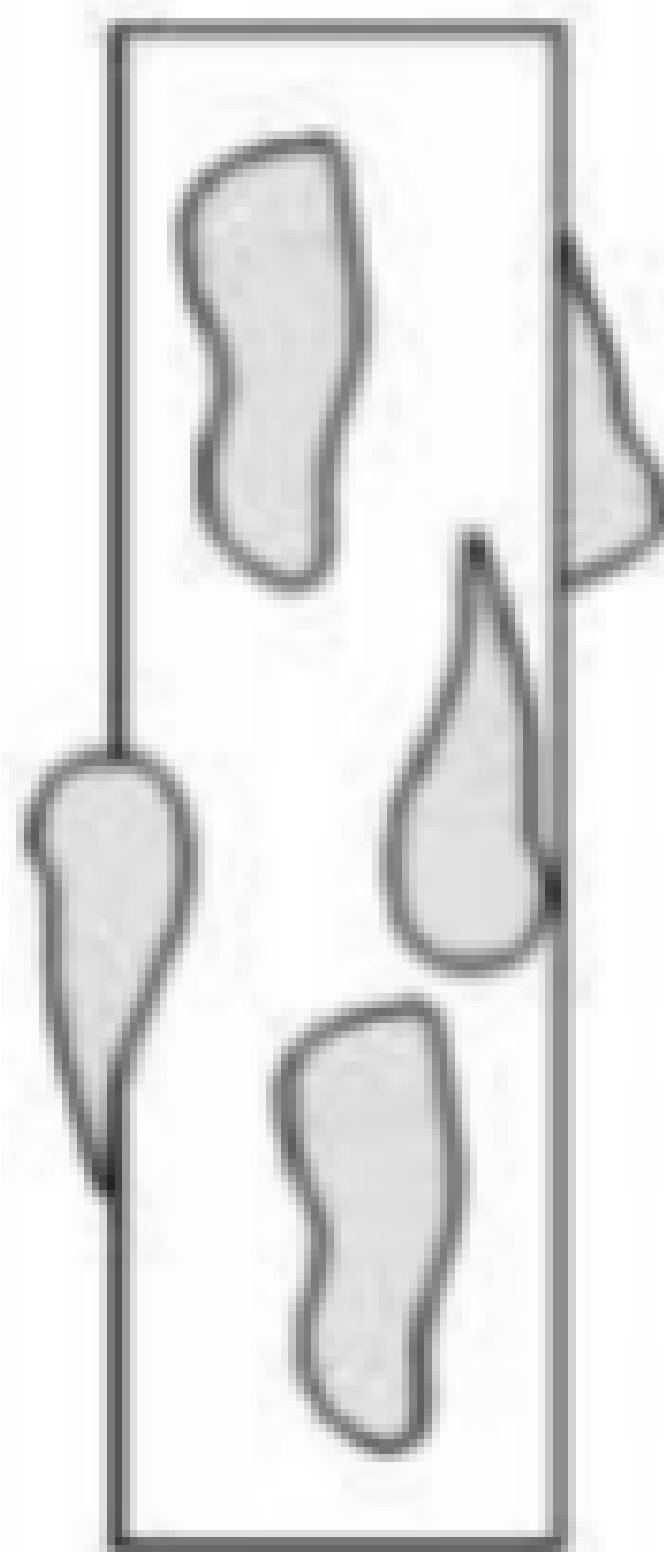


图 F.1 纤维染色

F.1.3 颜料印花

颜料也可以用于纺织品的印花。颜料印花需借助黏合剂、柔软剂、流变性改进剂、消泡剂和增稠剂,使得产品有光泽、金属质感和类似的效果。颜料通过黏合剂固定在纤维上,见图 F.2。根据黏合剂的质量,织物的手感僵硬度和较低的摩擦色牢度,可作为是否使用了颜料印花工艺的特征。

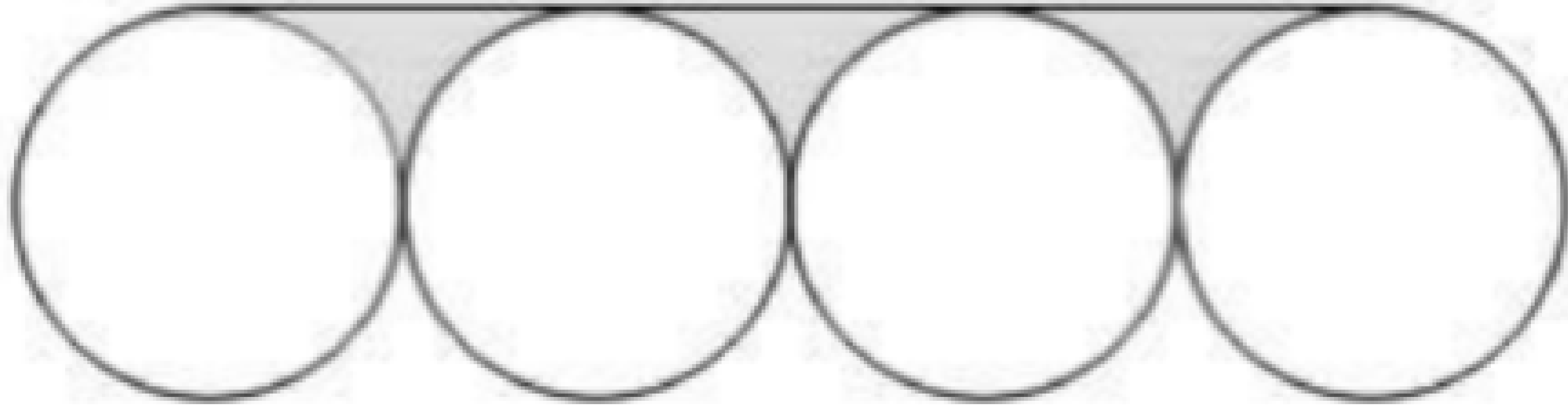


图 F.2 颜料印花

F.2 印花材料的界定

F.2.1 颜料印花

颜料印花特征如下：

- 颜料通过黏合剂固定在纤维上；



- 颜料小颗粒与纤维黏合；
- 纤维手感比未印花部分僵硬；
- 弹性纺织品拉伸时会出现白色或者亮条纹；
- 多纤维混纺产品，颜料印花成本最低；
- 耐磨性低于染料印花；
- 白色或者比基材更亮的颜色可通过涂料印花实现。

F.2.2 染料印花

染料印花特征如下：

- 染料不需要黏合剂固定；
- 染料可以渗透纤维；
- 弹性纺织品拉伸后不会出现白色或者亮条纹；
- 不同的纤维染色深度不同会导致多纤维混纺产品染料印花比较困难；
- 耐磨性优于颜料印花。

F.3 颜料鉴别方法

颜料鉴别方法如下：

- 对于纯聚酯纤维产品，经二甲苯萃取后仍然保留颜色；
- 经二甲苯萃取后，溶液中含有不溶于甲醇的有色残余物；
- 符合 F.2.1 中对颜料印花的定义。

附 录 G  
(资料性)  
纺织品 禁用偶氮染料的测定 抽提法

G.1 概述

本附录描述了采用抽提法测定纺织产品中可分解致癌芳香胺的禁用偶氮染料的方法。

本方法适用使用分散染料(颜料)染色的纤维,包括:聚酯纤维、聚酰胺纤维、醋酯纤维、三醋酯纤维、聚丙烯腈纤维和含氯纤维等。

G.2 试剂

二甲苯,同分异构体混合物,CAS号:1330-20-7,分析纯。

G.3 设备

G.3.1 抽提装置

抽提装置见图 G.1,包括:

- 冷凝管 NS29/32;
- 弯钩由惰性材料制成,可固定试样,确保冷凝溶剂滴到试样上;
- 100 mL 圆底烧瓶 NS29/32;
- 加热源。

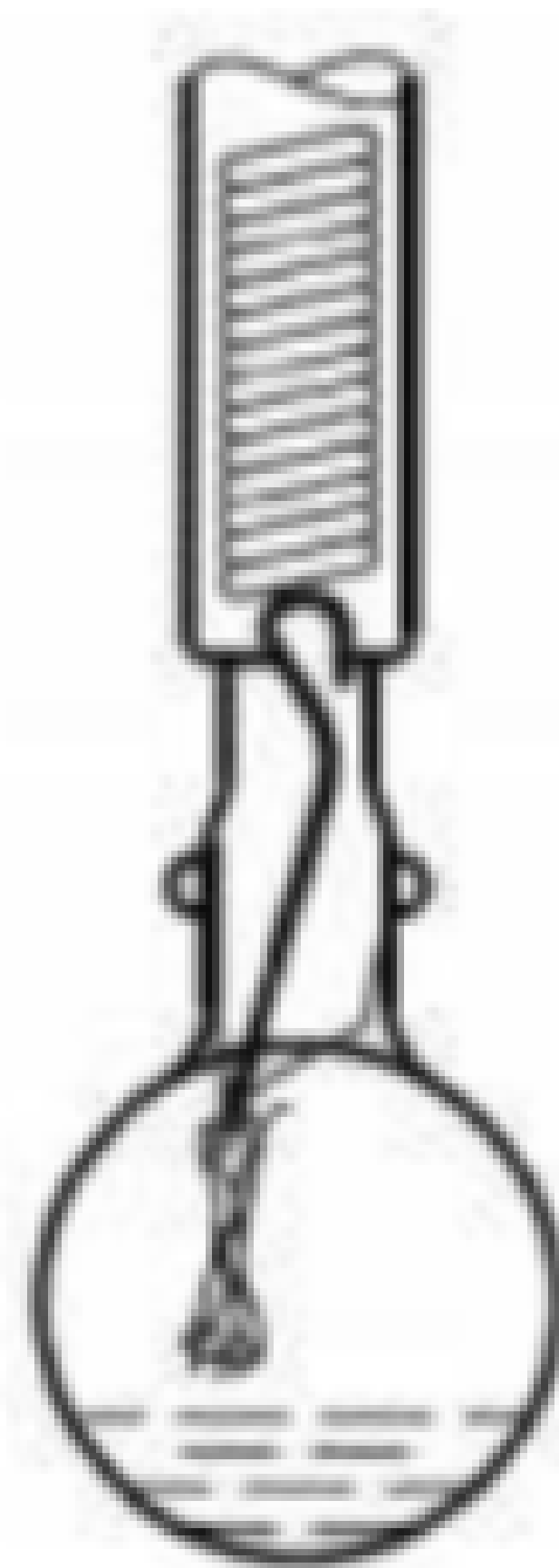


图 G.1 抽提装置

注:取得相同效果的其他相似的装置都能使用。

G.3.2 超声波发生器

工作频率为 $(40 \pm 5)$  kHz。

G.4 试样制备

G.4.1 预处理

根据样品的纤维成分和上色方式,确定使用抽提法进行前处理。

将试样剪成适用于 G.3.1 装置的条状小片或适用于其他装置的小片后混合。从混合样中称取 1.0 g,精确至 0.01 g,用无色纱线扎紧后垂直置于萃取装置(见 G.3.1)内,使冷凝溶剂可从试样上流过。

G.4.2 单组分试样

单组分纤维的抽提法见表 G.1

表 G.1 单组分纤维的抽提法

纤维成分	使用分散染料	情形	抽提法
天然纤维	否	A	否
化学纤维	否	B	否
	不确定	C	是
	是	D	是
注：如果纤维没有染色,不用测定。			

适用于天然纤维和化学纤维染色的染料种类,见表 G.2。

表 G.2 纺织材料适用染料说明表

染料种类		染料										颜料
		碱性	酸性	含铬	金属络合	直接	分散	偶氮	硫化 <sup>a</sup>	还原 <sup>a</sup>	活性	
天然纤维												
动物纤维	绵羊毛		× ×	× ×	× ×	( × )					×	×
	桑蚕丝	( × )	× ×	×	×	( × )			( × )	( × )	×	×
纤维素纤维	棉											
	大麻											
	亚麻											
	木棉					× ×		× ×	× ×	× ×	× ×	×
	剑麻											
	苎麻											
	黄麻											
化学纤维												
聚酯纤维							× ×					×
聚酰胺纤维			× ×	×	× ×	( × )	×		×	×	×	×
三醋酸纤维							× ×					×
醋酯纤维						× ×	×	( × )	( × )	( × )	× ×	×
聚丙烯腈纤维		× ×					( × )					×
粘胶纤维						× ×		× ×	×	× ×	× ×	×
氯纶纤维							×					×
其中： × — 表示这类染料被使用； ( × ) — 表示这类染料特殊情况下被使用； × × — 表示这类染料被普遍使用。												
<sup>a</sup> 无偶氮染料。												

只有分散染料适用抽提法。若试样在沸腾的二甲苯中抽提 20 min,抽提液有色,则可能使用了分散染料或部分可溶解的颜料。

G.4.3 混纺试样

混纺纤维的抽提法见表 G. 3。

表 G.3 混纺纤维的抽提法

抽提法		其他组分			
		A	B	C	D
某一组分	A <sup>a</sup>	否	否	是	是
	B <sup>a</sup>	否	否	是	是
	C <sup>a</sup>	是	是	是	是
	D <sup>a</sup>	是	是	是	是
<sup>a</sup> A、B、C 和 D 的含义见表 G.1。					

G.5 试验步骤

G.5.1 抽提

加入 25 mL二甲苯(见 G. 2)于抽提装置(见 G. 3. 1)中,萃取 40 min,或从试样上滴下的回流液滴变为无色。若抽提液无色,表明样品没有采用分散染料染色,不必进行后续浓缩。

将抽提液冷却至室温后,在 45 °C ~ 75 °C的真空旋转蒸发器上浓缩至近干。用甲醇多次将残余物转移至反应器中,在超声波发生器(见 G. 3. 2)中使染料分散(如果最终体积大于 2 mL,浓缩至大约 2 mL)。如果试样没有完全脱色,按 7.1规定准备第二块试样,直接放入新的反应器中。

G.5.2 还原裂解

按 8.1执行。

G.5.3 芳香胺的分离和浓缩

按 8.2执行。

G.5.4 芳香胺的定性、定量和核查程序

按 8.3和 8.4执行。

G.6 结果计算和表示

按第 9章执行。若二甲苯抽提后试样没有完全脱色,第二块试样直接还原法的结果和抽提法结果不同,取每种芳香胺两个结果中的最高值。

G.7 试验报告

按第 10章执行。

参 考 文 献

[1] GB 18401—2010 国家纺织产品基本安全技术规范

---



