



中华人民共和国国家标准

GB/T 23344—2009

纺织品 4-氨基偶氮苯的测定

Textiles—Determination of 4-aminoazobenzene

2009-03-19 发布

2010-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 和附录 D 为资料性附录。

本标准由中国纺织工业协会提出。

本标准由全国纺织品标准化技术委员会基础标准分技术委员会(SAC/TC 209/SC 1)归口。

本标准起草单位：中华人民共和国江苏出入境检验检疫局、纺织工业标准化研究所、江苏汇鸿国际集团。

本标准主要起草人：曹锡忠、丁友超、徐鑫华、冯全兵、钱凯、田姝、周佳、陈小定。

纺织品 4-氨基偶氮苯的测定

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

本标准规定了采用气相色谱-质谱联用法(GC/MSD)和高效液相色谱法(HPLC/DAD)测定纺织产品中某些偶氮染料分解出的4-氨基偶氮苯的检测方法。

本标准适用于经印染加工的各种纺织产品。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 17592 纺织品 禁用偶氮染料的测定

3 原理

样品在碱性介质中用连二亚硫酸钠还原,用适当的液-液分配方法提取分解出的4-氨基偶氮苯,用配有质量选择检测器的气相色谱仪(GC/MSD)进行定性测定,必要时,选用高效液相色谱-二极管阵列检测器(HPLC/DAD)进行异构体确认。用气相色谱-质谱内标法或高效液相色谱外标法定量。

4 试剂

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 氯化钠。

4.2 叔丁基甲醚(CAS号:1634-04-4)。

注:如无叔丁基甲醚,可使用新鲜乙醚代替。新鲜乙醚制备方法:取500 mL乙醚置于1 000 mL分液漏斗中,加入100 mL 5%硫酸亚铁溶液,剧烈振摇,弃去水层,置于全玻璃装置中蒸馏,收集33.5℃~34.5℃馏分。

4.3 乙腈(HPLC级)。

4.4 氢氧化钠溶液,20 g/L。

4.5 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。

4.6 标准溶液

4.6.1 4-氨基偶氮苯(CAS号:60-09-3)标准储备液(1 000 mg/L):用叔丁基甲醚(4.2)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,于低于-18℃下保存,保存期一个月。

4.6.2 蒽-d10(CAS号:1719-06-8)内标储备液(200 mg/L):用叔丁基甲醚(4.2)配制。

注:此溶液保存在棕色瓶中,置于冰箱冷冻室中,保存期一个月。

4.6.3 4-氨基偶氮苯标准工作溶液(2 mg/L):用叔丁基甲醚(4.2)或其他合适的溶剂配制,此溶液现配现用。

注:根据需要可配制其他合适的浓度。

4.6.4 蒽-d10 内标工作液(2 mg/L):用叔丁基甲醚(4.2)配制,此溶液现配现用。

注:根据需要可配制成其他合适的浓度。

4.6.5 混合标准工作溶液:用叔丁基甲醚(4.2)配制,内含 4-氨基偶氮苯和蒽-d10 各 2 mg/L,此溶液现配现用。

注:根据需要可配制成其他合适的浓度。

5 设备和仪器

5.1 反应器:管状,具密闭塞,约 65 mL,由硬质玻璃制成。

5.2 恒温水浴:能控制温度(40±2)℃。

5.3 机械振荡器:振荡频率约 150 次/min。

5.4 气相色谱仪:配有质量选择检测器(GC/MSD)。

5.5 高效液相色谱仪:配有二极管阵列检测器(HPLC/DAD)。

6 分析步骤

6.1 试样的制备和还原处理

取有代表性样品,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,置于反应器(5.1)中,加入 9.0 mL 氢氧化钠溶液(4.4),将反应器密闭,用力振摇,使所有试样浸于液体中。打开瓶盖,再加入 1.0 mL 连二亚硫酸钠溶液(4.5),将反应器密闭,用力振摇,使溶液充分混匀。置于恒温水浴(5.2)中,保温 30 min。取出后 1 min 内冷却到室温。

注 1: 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。

注 2: 不同的试样前处理方法其试验结果没有可比性。附录 A 给出了先经萃取,然后再还原处理的方法供选择。

如果选择附录 A 的方法,在试验报告中说明。

6.2 萃取

6.2.1 用于气相色谱分析

向上述反应器中准确加入 10 mL 蒽-d10 内标工作液(4.6.4),再加入 7 g 氯化钠(4.1),将反应器密闭,用力振摇混匀后于机械振荡器中(5.3)振摇 45 min,静置,待两相分层后,取上层清液进行 GC/MSD 分析。

注:如两相分层不好,可进行离心处理。此溶液应及时进行仪器分析,如果在 24 h 内不能完成进样,需低于-18℃保存。

6.2.2 用于高效液相色谱分析

向上述反应器中加入 10 mL 叔丁基甲醚(4.2),再加入 7 g 氯化钠(4.1),将反应器密闭,用力振摇混匀后于机械振荡器中(5.3)振摇 45 min,静置,待两相分层后,取上层清液过 0.45 μm 有机滤膜后进行 HPLC/DAD 分析。

注:如两相分层不好,可进行离心处理。此溶液应及时进行仪器分析,如果在 24 h 内不能完成进样,需低于-18℃保存。

6.3 气相色谱-质谱分析方法

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普遍参数。采用下列操作条件已被证明对测试是合适的:

- 毛细管色谱柱:DB-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm,或相当者;
- 进样口温度:250℃;
- 柱温:50℃(0.5 min) $\xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 260℃(5 min);
- 质谱接口温度:280℃;

- e) 质量扫描方式:定性分析使用全扫描(scan)方式;定量分析使用选择离子(sim)方式,监测离子为:4-氨基偶氮苯 197 u, 葱-d10 内标 188 u;
- f) 进样方式:不分流进样;
- g) 载气:氮气($\geq 99.999\%$),流量:1.0 mL/min;
- h) 进样量:1 μ L;
- i) 电离方式:EI,70 eV。

6.3.2 定性和定量分析

混合标准工作溶液(4.6.5)和样品测试溶液(6.2.1)等体积穿插进样,按 6.3.1 条件用气相色谱仪(5.4)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图进行定性。必要时,选用高效液相色谱法对异构体进行确认。

确认样品中 4-氨基偶氮苯呈阳性后,根据混合标准工作溶液和样品测试溶液中的 4-氨基偶氮苯和葱-d10 的峰面积值,用内标法计算定量。混合标准工作溶液和样品测试溶液中 4-氨基偶氮苯和内标物的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

注:采用上述分析条件时,4-氨基偶氮苯标样和葱-d10 内标物的 GC/MSD 总离子流图和质谱图参见附录 B。

6.4 高效液相色谱分析方法

6.4.1 HPLC/DAD 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普遍参数。采用下列操作条件已被证明对测试是合适的:

- a) 色谱柱:TC-C₁₈, 5 μ m, 250 mm \times 4.6 mm,或相当者;
- b) 流量:1.0 mL/min;
- c) 柱温:40 $^{\circ}$ C;
- d) 进样量:20 μ L;
- e) 检测器:二极管阵列检测器(DAD);
- f) 检测波长:240 nm, 380 nm;
- g) 流动相 A:乙腈;
- h) 流动相 B:0.1%(体积分数)磷酸,1 mL 磷酸溶于 1 000 mL 二级水中;
- i) 梯度:见表 1。

表 1 流动相梯度表

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	10	90
3	10	90
30	90	10
35	90	10
40	10	90
50	10	90

6.4.2 定性和定量分析

4-氨基偶氮苯标准工作溶液(4.6.3)和样品测试溶液(6.2.2)等体积穿插进样,按 6.4.1 条件用高效液相色谱仪(5.5)测试并分析。通过比较试样与标样的保留时间及紫外光谱图进行定性。

确认样品中 4-氨基偶氮苯呈阳性后,根据标准工作溶液和样品测试溶液中的 4-氨基偶氮苯的峰面积值,用外标法计算定量。混合标准工作溶液和样品测试溶液中 4-氨基偶氮苯和内标物的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

注:采用上述分析条件时,4-氨基偶氮苯标样的 HPLC/DAD 色谱图及光谱图参见附录 C。

7 结果计算和表示

7.1 外标法

$$X = \frac{A \times c \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

X ——试样中分解出 4-氨基偶氮苯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；

A ——样品测试溶液中 4-氨基偶氮苯的峰面积；

A_s ——标准工作溶液中 4-氨基偶氮苯的峰面积；

c ——标准工作溶液中 4-氨基偶氮苯的浓度,单位为毫克每升(mg/L)；

V ——样液最终体积,单位为毫升(mL)；

m ——试样质量,单位为克(g)。

7.2 内标法

$$X = \frac{A \times c \times V \times A_{isc}}{A_{is} \times m \times A_{iss}} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

X ——试样中分解出 4-氨基偶氮苯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；

A ——样品测试溶液中 4-氨基偶氮苯的峰面积；

c ——标准工作溶液中 4-氨基偶氮苯的浓度,单位为毫克每升(mg/L)；

V ——样品测试溶液最终体积,单位为毫升(mL)；

A_{isc} ——标准工作溶液中内标物的峰面积；

A_{is} ——标准工作溶液中 4-氨基偶氮苯的峰面积；

m ——试样质量,单位为克(g)；

A_{iss} ——样品测试溶液中内标物的峰面积。

7.3 结果表示

试验结果以 4-氨基偶氮苯的浓度(mg/kg)表示,计算结果表示到个位数。

8 测定低限、回收率和精密度

8.1 测定低限

本方法的测定低限为 5 mg/kg。

8.2 回收率

参见附录 D。

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) 采用的定量方法；
- e) 测试结果；
- f) 任何偏离本标准的细节；
- g) 试验日期。

附录 A

(资料性附录)

试样萃取后还原处理的方法

A.1 试剂

A.1.1 氯苯,分析纯。

A.1.2 二甲苯(异构体混合物),分析纯。

A.1.3 甲醇。

A.2 仪器与设备

A.2.1 萃取装置:采用 GB/T 17592 规定的萃取装置。

A.2.2 真空旋转蒸发器。

A.2.3 超声波浴:频率 40 kHz。

A.3 样品前处理

A.3.1 样品的预处理

取有代表性样品,剪成 40 mm×5 mm 或其他合适大小的条状小片,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,置于萃取装置(A.2.1)中,使冷凝溶剂能从样品上流过。

A.3.2 抽提

加入 25 mL 氯苯(A.1.1),加热使氯苯微沸后抽提 30 min,或者用二甲苯(A.1.2)抽提 45 min。将抽提液冷却到室温,在真空旋转蒸发器(A.2.2)上驱除溶剂,残余物用 7 mL 甲醇(A.1.3)转移到反应器(5.1)中。

注:将萃取液转移至旋转蒸发器浓缩(建议在 45 °C~60 °C)至近干,用 7 mL 甲醇分数次将残留物定量转移至反应瓶中,可用超声波浴辅助溶解。

A.3.3 还原裂解

向反应器中加入 9.0 mL 氢氧化钠溶液(4.4),将反应器密闭,用力振摇。打开瓶盖,再加入 1.0 mL 连二亚硫酸钠溶液(4.5),将反应器密闭,轻微振摇,使溶液混合均匀。置于恒温水浴(5.2)中,保温 30 min。取出后 1 min 内冷却到室温。

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。

附录 B
(资料性附录)
气相色谱-质谱分析图例

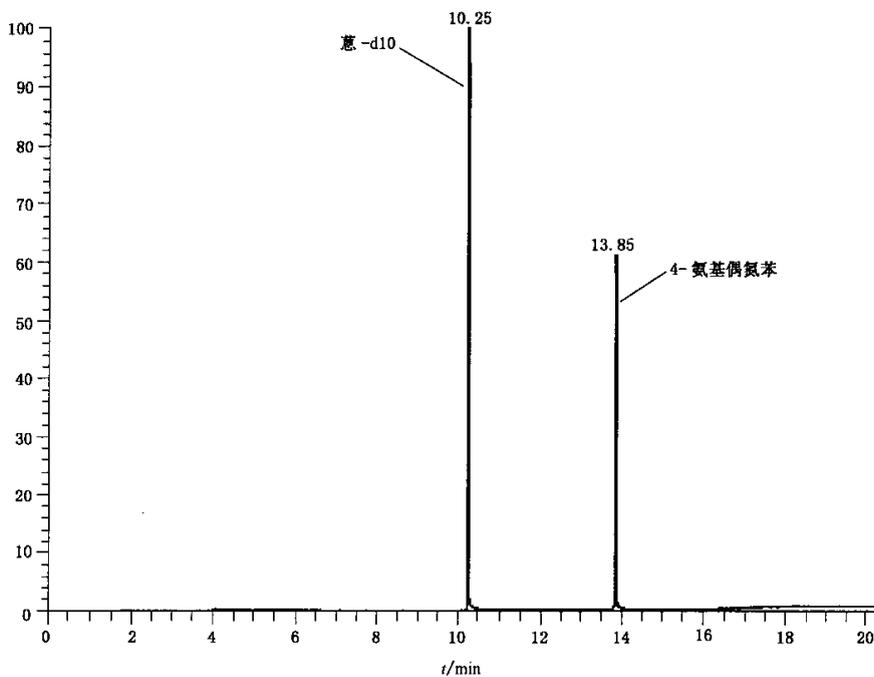


图 B.1 4-氨基偶氮苯和葱-d10 内标物的气相色谱-质谱总离子流图

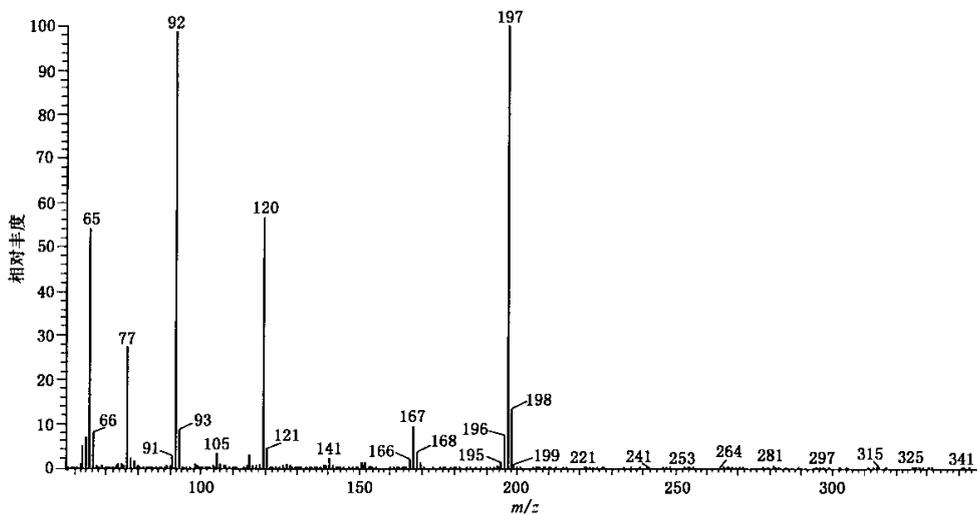


图 B.2 4-氨基偶氮苯的气相色谱-质谱图

附录 C
(资料性附录)
高效液相色谱分析图例

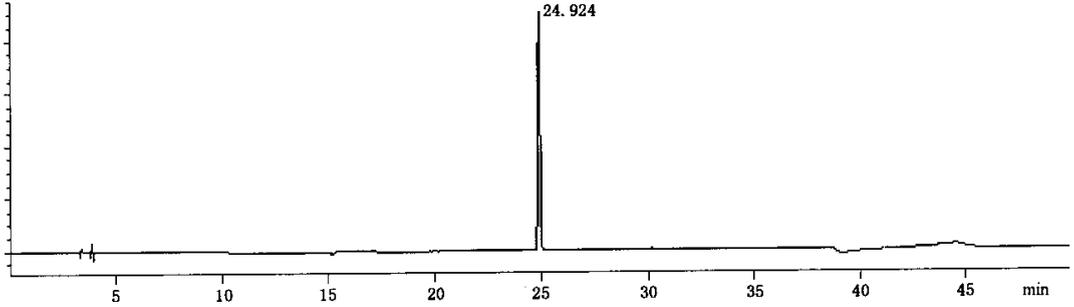


图 C.1 4-氨基偶氮苯的高效液相色谱图(380 nm)

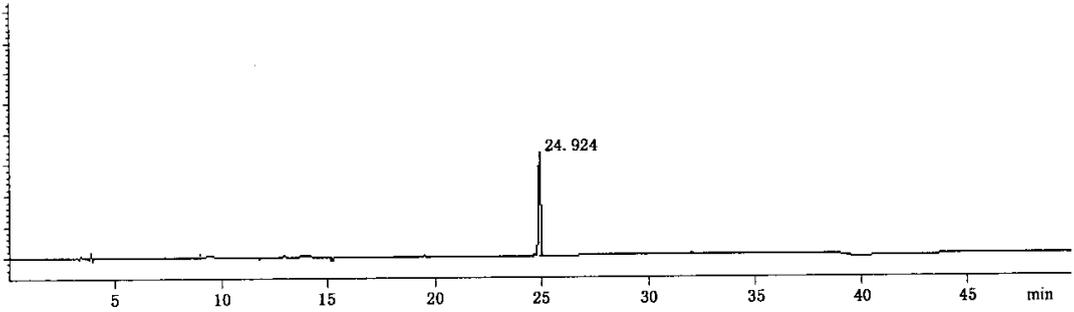


图 C.2 4-氨基偶氮苯的高效液相色谱图(240 nm)

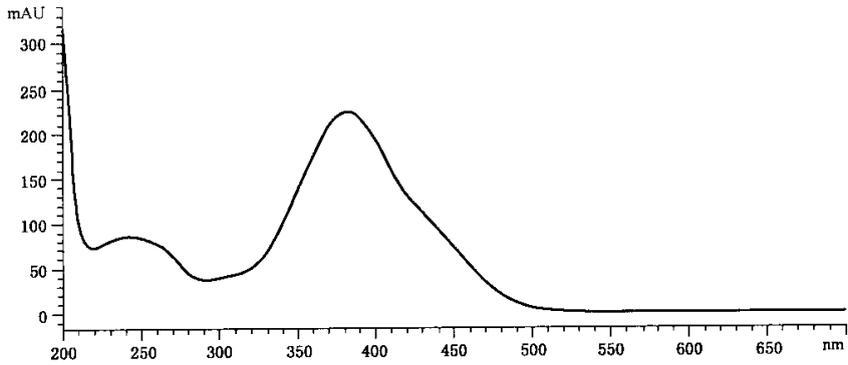


图 C.3 4-氨基偶氮苯高效液相色谱分析 DAD 光谱图

附 录 D
(资料性附录)
回 收 率

试样直接还原处理(按 6.1)时,在样品中添加 5 mg/kg~100 mg/kg 水平的 4-氨基偶氮苯,方法的回收率为 60%~80%。

试样萃取染料后还原处理(按附录 A)时,在萃取的染料中添加 5 mg/kg~100 mg/kg 水平的 4-氨基偶氮苯,方法的回收率为 90%~100%。
