

# 中华人民共和国国家标准

GB 19601—2013  
代替 GB 19601—2004

---

## 染料产品中 23 种有害芳香胺的 限量及测定

Limit and determination of 23 harmful aromatic amines in dye products

2013-09-06 发布

2014-10-01 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

本标准的全部技术内容为强制性。

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB 19601—2004《染料产品中 23 种有害芳香胺的限量及测定》，与 GB 19601—2004 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 删除了气相色谱分析方法(2004 年版的 4.4.3.2)；
- 定量方法由外标法修改为内标法(见 5.5.3,2004 年版的 4.4.4.2)；
- 删除了样品前处理方法中的柱提取法(2004 年版的 4.4.1)；
- 修改了样品前处理方法(见 5.5.1,2004 年版的 4.4.1)；
- 合并定性与定量部分到分析步骤中(见 5.5.2,2004 年版的 4.4.3)；
- 删除了附录 A 中的保留时间(2004 年版的附录 A)；
- 删除了回收率表(2004 年版的表 2)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国染料标准化技术委员会(SAC/TC 134)归口。

本标准起草单位：沈阳化工研究院有限公司、徐州开达精细化工有限公司、大连理工大学精细化工国家重点实验室、江苏亚邦染料股份有限公司、北京服装学院、泰州市产品质量监督检验所、国家染料质量监督检验中心。

本标准主要起草人：季浩、朴克壮、傅萍、彭孝军、郑君良、沈日炯、姬兰琴、周永凯、李兴根。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB 19601—2004。

# 染料产品中 23 种有害芳香胺的 限量及测定

**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

本标准规定了染料产品中有害芳香胺(见附录 A)的容许限值、测定方法。  
本标准适用于各类剂型的商品染料、染料制品、染料中间体和纺织印染助剂。

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

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

## 3 要求

染料等产品中的各项有害芳香胺(见附录 A)的含量应 $\leq 150\text{mg}$ (芳香胺)/ $\text{kg}$ (产品),其中染料制品中的液状染料、涂料色浆等的有害芳香胺的限量应按其含固量进行折算。

## 4 原理

染料样品在柠檬酸盐缓冲溶液( $\text{pH}=6.0$ )介质中用连二亚硫酸钠还原分解,用有机溶剂直接萃取裂解溶液中的芳香胺,浓缩后,用气相色谱-质谱联用仪进行检测。

## 5 实验方法

### 5.1 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—2008 中规定的三级水。检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中的 4.3.3 修约值比较法进行。

### 5.2 试剂和材料

5.2.1 芳香胺标准品:已知含量的 23 种有害芳香胺(见附录 A)。

5.2.2 内标物标准品:已知含量的内标物(见附录 B)。

5.2.3 三氯甲烷。

5.2.4 冰乙酸。

5.2.5 柠檬酸盐缓冲溶液:0.06 mol/L 水溶液, $\text{pH}=6$ (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)。

5.2.6 连二亚硫酸钠溶液:200 g/L水溶液,用时取固体连二亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  含量 $\geq 85\%$ )溶于水制备。

5.2.7 无水碳酸钠溶液:200 g/L。

5.2.8 容量瓶:10 mL、25 mL。

5.2.9 刻度移液管:1 mL、5 mL。

5.2.10 分液漏斗:60 mL。

5.2.11 磨口具塞锥形瓶:100 mL。

5.2.12 微量注射器:10  $\mu\text{L}$ 。

5.2.13 磨口圆底烧瓶:125 mL。

### 5.3 仪器和设备

5.3.1 天平:精度0.000 02 g。

5.3.2 气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)。

5.3.3 恒温水浴:温度范围为室温~100  $^{\circ}\text{C}$ 。

5.3.4 旋转蒸发仪。

### 5.4 标准溶液的配制

#### 5.4.1 单一标准溶液的配制

分别称取附录A和附录B所列的标准物质和内标物质各0.01 g(准确至0.000 02 g),用三氯甲烷溶解并定容至10 mL容量瓶中,配制成单一标准溶液。单一标准溶液需放置在冰箱冷冻室中保存,有效期为一年。

#### 5.4.2 内标液的配制

吸取5.4.1中内标物单一标准溶液(附录B中物质)各1.0 mL至25 mL容量瓶中,用三氯甲烷稀释至刻度。此溶液为内标液。

#### 5.4.3 混合标准溶液的配制

吸取5.4.1中芳香胺单一标准溶液(附录A中物质)各1.0 mL至25 mL容量瓶中,用三氯甲烷稀释至刻度。此溶液为混合标准溶液母液。

测定样品时,使用刻度吸管吸取0.1 mL~5.0 mL的母液至10 mL容量瓶,再加入1.0 mL内标液,用三氯甲烷定容至刻度。配制成与样品中目标化合物浓度相近的混合标准溶液。

### 5.5 分析步骤

#### 5.5.1 样品的前处理

称取0.2 g(准确至0.000 2 g)试样,置于100 mL的带磨口的锥形瓶中,加入24 mL柠檬酸盐缓冲溶液,加入1.0 mL内标液,盖上塞子,将锥形瓶放入70  $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的水浴锅内预热约15 min,不时地摇动,使试样尽量完全溶解。此时配制连二亚硫酸钠溶液。预热后,取出锥形瓶,在每个瓶中加入6.0 mL连二亚硫酸钠溶液,立即盖上瓶塞,摇匀。将锥形瓶再次放入70  $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 水浴锅内保持30 min,并不时摇动使其充分还原。还原后取出锥形瓶,用冷水使其快速降至室温,用无水碳酸钠溶液调pH值为8~9(约加入5 mL)。在分液漏斗中用三氯甲烷萃取3次,每次使用三氯甲烷20 mL。在第一次萃取液中加入2~4滴冰醋酸酸化。三次萃取液合并于125 mL的磨口平底烧瓶中,在旋转蒸发仪上浓缩至体积

约为 1 mL。用吸管将浓缩后的液体吸入 10 mL 容量瓶中,用三氯甲烷反复冲洗烧瓶,洗液并入容量瓶中,用三氯甲烷定容至刻度,此溶液为样品溶液。

非水溶性染料在试样处理前可以加入 3 mL~5 mL 丙酮,使其均匀分散在缓冲溶液中,然后按照本方法进行处理。

## 5.5.2 色谱分析

### 5.5.2.1 气相色谱-质谱操作条件

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。采用下列参数(见表 2)已被证明对测试是合适的。

表 1 气相色谱-质谱仪器操作条件

控制参数	操作条件		
	升温速度/(°C/min)	温度/°C	保持时间/min
柱温		80	3
	5	180	8
	15	250	0
	3	280	10
色谱柱 <sup>a</sup>	毛细管柱		
进样口温度/°C	300		
载气	氦气(99.999%)		
流量/(mL/min)	1.0		
进样体积/ $\mu$ L	1.0		
进样方式	无分流进样		
离子源温度/°C	230		
四极杆温度/°C	150		
<sup>a</sup> 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 $\mu$ m 或相当者。			

### 5.5.2.2 操作

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  $\mu$ L 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 C,通过特征离子峰进行目标化合物的定性(必要时可采用其他分析方法进行目标化合物的确认),使用峰面积内标法进行定量。

### 5.5.3 结果计算

试样中有害芳香胺的含量以质量分数计  $w_i$ ,数值用 mg/kg 表示,按式(1)计算:

$$w_i = \frac{r_i m_s}{r_s m_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$r_i$  —— 样品溶液中有害芳香胺与内标物的响应值之比;

$m_s$ ——混合标准溶液中标样的质量数值,单位为微克( $\mu\text{g}$ );

$r_s$ ——混合标准溶液中有害芳香胺与内标物响应值之比;

$m_i$ ——试样溶液中试样的质量数值,单位为克(g)。

计算结果表示到整数位。

#### 5.5.4 谱图

使用本方法测定的有害芳香胺气相色谱-质谱总离子流图参见附录 C。

### 6 最小定量限、回收率和精密度

#### 6.1 最小定量限

本方法的最小定量限为 20 mg/kg,低于此限度时检测结果为未检出。

#### 6.2 回收率

采用标准加入法,将 1 mL 的标准混合溶液加入到 0.2 g 经本方法测定确定不含有有害芳香胺的染料产品中,按第 5 章操作,测得的有害芳香胺回收率应在 70%~130%之间。

#### 6.3 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%。

### 7 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。

附 录 A  
(规范性附录)  
有害芳香胺目录

表 A.1 有害芳香胺名称及相关信息

序号	芳香胺名称	化学文摘编号	毒 性	定量离子
1	4-氨基联苯(4-Aminodiphenyl)	92-67-1	MAK III A1	169
2	联苯胺(Benzidine)	92-87-5	MAK III A1	184
3	4-氯邻甲苯胺(4-Chloro-2-toluidine)	95-69-2	MAK III A1	141
4	2-萘胺(2-Naphthylamine)	91-59-8	MAK III A1	143
5	对氯苯胺( <i>p</i> -Chloroaniline)	106-47-8	MAK III A2	127
6	2,4-二氨基苯甲醚(2,4-Diaminoanisole)	615-05-4	MAK III A2	123
7	4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-Diaminodiphenylmethane)	101-77-9	MAK III A2	198
8	3,3'-二氯联苯胺(3,3'-Dichlorobenzidine)	91-94-1	MAK III A2	252
9	3,3'-二甲氧基联苯胺(3,3'-Dimethoxybenzidine)	119-90-4	MAK III A2	244
10	3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-Dimethylbenzidine)	119-93-7	MAK III A2	212
11	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 (3,3'-Dimethyl-4,4'-Diaminodiphenylmethane)	838-88-0	MAK III A2	231
12	2-甲氧基-5-甲基苯胺( <i>p</i> -Cresidine)	120-71-8	MAK III A2	122
13	3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷 (4,4'-Methylene-bis(2-chloroaniline))	101-14-4	MAK III A2	226
14	4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-Oxydianiline)	101-80-4	MAK III A2	200
15	4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-Thiodianiline)	139-65-1	MAK III A2	216
16	邻甲苯胺( <i>o</i> -Toluidine)	95-53-4	MAK III A2	107
17	2,4-二氨基甲苯(2,4-Toluylenediamine)	95-80-7	MAK III A2	122
18	2,4,5-三甲基苯胺(2,4,5-Trimethylaniline)	137-17-7	MAK III A2	120
19	2-氨基-4-硝基甲苯(2-Amino-4-nitrotoluene)	99-55-8	MAK III A2	—
20	邻氨基偶氮甲苯( <i>o</i> -Aminoazotoluene)	97-56-3	MAK III A2	—
21	邻甲氧基苯胺(邻氨基苯甲醚)( <i>o</i> -Anisidine)	90-04-0	MAK III A2	108
22	2,4-二甲基苯胺(2,4-Xylidine)	95-68-1	MAK III A2	121
23	2,6-二甲基苯胺(2,6-Xylidine)	87-62-7	MAK III A2	121

注 1: 2-氨基-4-硝基甲苯经本方法处理后分解为 2,4-二氨基甲苯, 邻氨基偶氮甲苯分解为邻甲苯胺和 2,5-二氨基甲苯。

注 2: 可根据不同的仪器设备和样品基质情况, 选择适宜的定量离子。

附 录 B  
(规范性附录)  
内标物信息

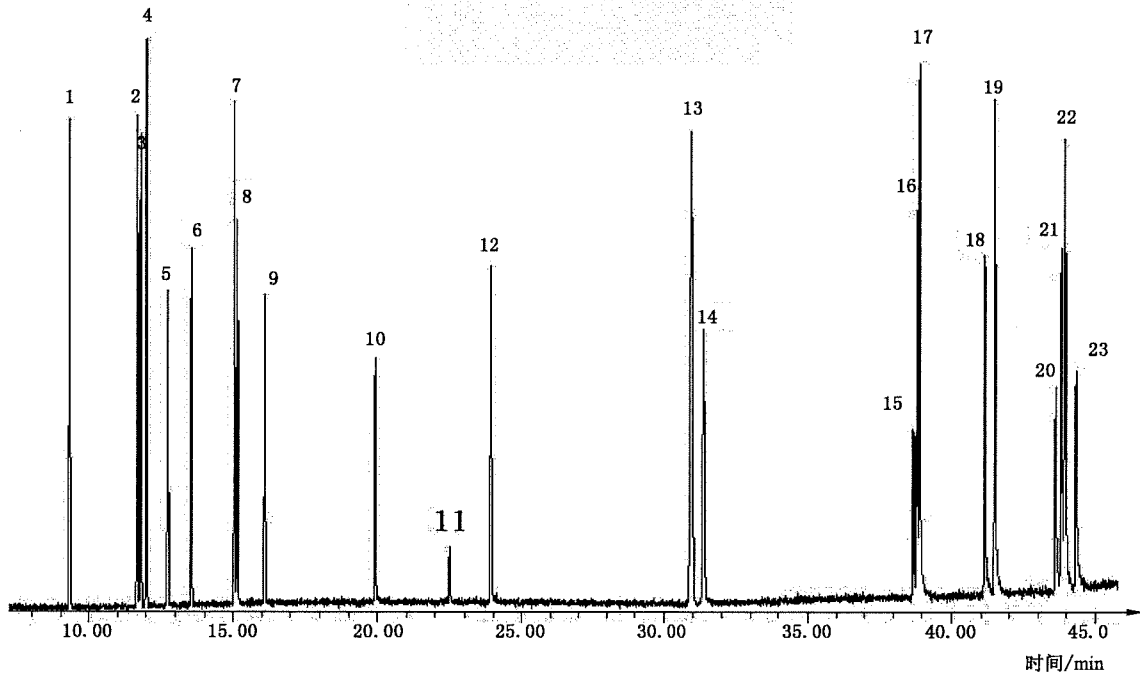
表 B.1 内标物名称及相关信息

序号	名称	化学文摘编号	定量离子
1	萘(Naphthalene)	91-20-3	128
2	蒽(Anthracene)	120-12-7	178

注：2-萘胺之前(包括 2-萘胺)出的峰以萘作为内标物；2-萘胺之后出的峰以蒽作为内标物。



附录 C  
(资料性附录)  
谱图



说明:

- |                      |                              |
|----------------------|------------------------------|
| 1 —— 邻甲苯胺;           | 13 —— 葱;                     |
| 2 —— 2,4-二甲基苯胺;      | 14 —— 4-氨基联苯;                |
| 3 —— 2,6-二甲基苯胺;      | 15 —— 4,4'-二氨基二苯醚;           |
| 4 —— 萘;              | 16 —— 4,4'-二氨基二苯甲烷;          |
| 5 —— 邻甲氧基苯胺(邻氨基苯甲醚); | 17 —— 联苯胺;                   |
| 6 —— 对氯苯胺;           | 18 —— 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷;  |
| 7 —— 2,4,5-三甲基苯胺;    | 19 —— 3,3'-二甲基联苯胺;           |
| 8 —— 2-甲氧基-5-甲基苯胺;   | 20 —— 4,4'-二氨基二苯硫醚;          |
| 9 —— 4-氯邻甲苯胺;        | 21 —— 3,3'-二氯联苯胺;            |
| 10 —— 2,4-二氨基甲苯;     | 22 —— 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷; |
| 11 —— 2,4-二氨基苯甲醚;    | 23 —— 3,3'-二甲氧基联苯胺.          |
| 12 —— 2-萘胺;          |                              |

图 C.1 有害芳香胺气相色谱-质谱总离子流图