

ICS 59.080.01
W 04



中华人民共和国国家标准

GB/T 20383—2006

纺织品 致敏性分散染料的测定

Textiles—Determination of allergenous disperse dyestuffs

2006-05-25 发布

2006-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的附录 A 为规范性附录,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分会(SAC/TC 209/SC 1)归口。

本标准起草单位:天祥集团(Intertek Testing Services)、纺织工业标准化研究所。

本标准主要起草人:王建平、郑宇英、冯可儿、陈志坚、洪晨跃、苏红伟。

纺织品 致敏性分散染料的测定

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

本标准规定了采用高效液相色谱-质谱检测器法(LC/MS)或高效液相色谱-二极管阵列检测器法(HPLC/DAD)检测纺织产品上可萃取致敏性分散染料(见附录 A)的方法。

本标准适用于经印染加工的纺织产品。

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—1992, neq ISO 3696:1987)

3 原理

样品经甲醇萃取后,用高效液相色谱-质谱检测器法(LC/MS)对萃取液进行定性、定量测定;或用高效液相色谱-二极管阵列检测器法(HPLC/DAD)进行定性、定量测定,必要时辅以薄层层析法(TLC)、红外光谱法(IR)对萃取物进行定性。

4 试剂

除另有规定外,所用试剂均为分析纯。水,GB/T 6682,二级。

- 4.1 甲醇(HPLC级)。
- 4.2 乙腈(HPLC级)。
- 4.3 四氢呋喃。
- 4.4 甲苯。
- 4.5 正己烷。
- 4.6 乙酸钠溶液:0.01 mol/L水溶液。
- 4.7 乙酸铵溶液:0.01 mol/L水溶液。

5 致敏性分散染料标准溶液的制备

5.1 单组分标准储备溶液(200 mg/L)

配制有效浓度为200 mg/L的附录 A 所列的单组分分散染料标样标准储备甲醇溶液,有效期为一年。

5.2 用于 LC/MS 分析的标准中间溶液(2 mg/L)

从单组分标准储备溶液中各移取 1 mL 置于同一容量瓶中,用甲醇定容至 100 mL,有效期为三个月。

5.3 用于 LC/MS 分析的标准工作溶液(0.2 mg/L 和 0.8 mg/L)

移取 10 mL 标准中间溶液(5.2)于 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容(0.2 mg/L),有效期为一个月。

移取 10 mL 标准中间溶液(5.2)于 25 mL 容量瓶中,用甲醇定容(0.8 mg/L),有效期为一个月。

5.4 用于 HPLC/DAD 分析的标准工作溶液(5 mg/L)

A 组:从分散蓝 1、分散蓝 35、分散蓝 106、分散蓝 124、分散红 1、分散红 11、分散黄 3、分散黄 9、分散橙 1、分散橙 3、分散橙 37/76、分散棕 1 的单组分标准储备溶液中各取 5 mL 置于同一容量瓶中,用甲醇定容至 200 mL,有效期为三个月。

B 组:从分散蓝 3、分散蓝 7、分散蓝 26、分散蓝 102、分散红 17、分散黄 1、分散黄 39、分散黄 49 的单组分标准储备溶液中各取 5 mL 置于同一容量瓶中,用甲醇定容至 200 mL,有效期为三个月。

注:标准工作溶液可根据需要配成其他合适的浓度。

6 设备和仪器

- 6.1 50 mL 带旋盖(有聚四氟乙烯垫片)的管状硬质玻璃提取器。
- 6.2 可控温的超声波浴(输出功率:420 W,频率:40 kHz),70℃时控温精度为±2℃。
- 6.3 玻璃注射器。
- 6.4 0.45 μm 聚四氟乙烯薄膜过滤头。
- 6.5 硅胶 60TLC 板,20 cm×20 cm。
- 6.6 高效液相色谱仪:配有两级质量分析检测器(LC/MSD)。
- 6.7 高效液相色谱仪:配有二极管阵列检测器(HPLC/DAD)。
- 6.8 红外分光光度计(IR)。

7 分析步骤

7.1 样品的制备和萃取

取代表性样品剪成 5 mm×5 mm 的碎片,混匀。称取 1.0 g 试样,精确至 0.01 g,置于提取器中。往提取器中准确加入 10 mL 甲醇,旋紧盖子,将提取器置于 70℃的超声波浴中萃取 30 min,冷却至室温后,用 0.45 μm 聚四氟乙烯薄膜过滤头将萃取液注射过滤至小样品瓶中,用 LC/MS 或 HPLC/DAD 分析。当用 HPLC/MS 分析时,可根据需要用甲醇将过滤后的萃取液进一步稀释。

7.2 LC/MS 方法

7.2.1 LC/MS 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。采用下列参数已被证明对测试是合适的。

色谱柱:ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈,3.5 μm,2.1 mm×150 mm 或相当者;

流速:0.3 mL/min;

柱温:40℃;

检测器:MSD;

进样体积:10 μL;

流动相:流动相 A:0.01 mol/L 乙酸铵溶液(pH=3.6);

流动相 B:100%乙腈;

梯度淋洗程序:见表 1。

7.2.2 LC/MS 定性定量分析

分别取 10 μL 试样溶液、用于 LC/MS 分析的标准工作溶液(0.2 mg/L 和 0.8 mg/L)(5.3)进行 LC/MS 分析。通过选择两级质谱的特定离子对,比较试样与标样色谱峰的相对保留时间进行定性,以外标法定量。

注:采用上述分析条件时,分散染料标样的 LC/MS 相对保留时间及两级质谱的特征碎片离子参见附录 B。

表 1 LC/MS 梯度淋洗程序

时间/min	流动相 A/(%)	流动相 B/(%)	递变方式
0	60	40	—
7	40	60	线性
17	2	98	线性
24	2	98	—
25	60	40	线性
30	60	40	—

7.3 HPLC/DAD 方法

7.3.1 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。采用下列参数已被证明对测试是合适的。

色谱柱: Alltima C₁₈, 5 μm, 4.6 mm×250 mm 或相当者;

流速: 1 mL/min;

柱温: 50℃;

检测器: DAD;

检测波长范围: 200 nm~700 nm;

定量波长: 450 nm, 420 nm, 640 nm, 570 nm;

进样体积: 20 μL;

流动相: 流动相 A: 乙腈/0.01 mol/L 乙酸钠溶液 [40/60(体积分数), pH=5.0];

流动相 B: 乙腈/0.01 mol/L 乙酸钠溶液 [90/10(体积分数), pH=5.0];

梯度淋洗程序: 见表 2。

表 2 HPLC/DAD 梯度淋洗程序

时间/min	流动相 A/(%)	流动相 B/(%)	递变方式
0	90	10	—
15	90	10	—
30	55	45	线性
50	55	45	—
60	0	100	线性
70	0	100	—
75	90	10	线性
90	90	10	—

7.3.2 HPLC/DAD 定性、定量分析

分别取 20 μL 试样溶液、用于 HPLC/DAD 分析的标准工作溶液(5.4)进行 HPLC/DAD 分析,通过比较试样与标样在规定的检测波长下(见附录 A)色谱峰的保留时间以及紫外-可见(UV-VIS)光谱进行定性,外标法定量。

注: 采用上述分析条件时分散染料标样的 HPLC 相对保留时间及色谱图参见附录 C 和附录 D。

7.3.3 TLC 及 IR 确认方法

需要时可用 TLC 及 IR 法对定性结果进行确认,方法如下:

将试样萃取液与(根据 HPLC/DAD 分析结果)被怀疑存在的单组分染料标样一起,直接在硅胶

60TLC板(6.5)上点样,点样处离底边2.5 cm、点与点之间的距离为2 cm,标样的浓度应与试样萃取液相似(根据HPLC分析结果确定)。TLC展开剂:甲苯/四氢呋喃/正己烷(体积分数为5/1/1)。比较试样与标样的比移值(R_f)进行定性确认。必要及条件许可时,可将相应的斑点刮下,用甲醇溶解,通过适当的制样方式进行IR分析,得到定性确认结果。

8 结果计算

本方法测定结果以各种致敏性分散染料的检测结果分别表示,计算方法如式(1):

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

式中:

- X_i ——试样中分散染料*i*的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A_i ——试样萃取液中分散染料*i*的峰面积(或峰高);
- A_{is} ——标准工作溶液中分散染料*i*的峰面积(或峰高);
- c_i ——标准工作溶液中分散染料*i*的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——试样萃取液体积,单位为毫升(mL);
- F ——稀释因子;
- m ——试样量,单位为克(g)。

计算结果表示到个位数。

9 方法的测定低限和精密度

9.1 测定低限

- LC/MS方法的测定低限为0.5 mg/kg;
- HPLC/DAD方法的测定低限为5 mg/kg。

9.2 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同的设备,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相对标准偏差不大于10%。以大于这两个测定值的算术平均值的10%的情况不超过5%为前提。

10 试验报告

试验报告至少应给出下述内容:

- a) 样品来源及描述;
- b) 采用的仪器和标准;
- c) 试验结果;
- d) 任何偏离本标准的细节;
- e) 试验日期。

附 录 A
(规范性附录)

致敏性分散染料和 HPLC/DAD 方法的检测波长

表 A.1 致敏性分散染料和 HPLC/DAD 方法的检测波长

序号	染料名称	染料索引号(C. I. No.)	化学文摘编号(CAS No.)	DAD 检测波长/nm
1	分散蓝 1	64 500	2475-45-8	640
2	分散蓝 3	61 505	2475-46-9	640
3	分散蓝 7	62 500	3179-90-6	640
4	分散蓝 26	63 305	3860-63-7	640
5	分散蓝 35		12222-75-2	640
6	分散蓝 102		12222-97-8	640
7	分散蓝 106		12223-01-7	640
8	分散蓝 124		61951-51-7	570
9	分散红 1	11 110	2872-52-8	450
10	分散红 11	62 015	2872-48-2	570
11	分散红 17	11 210	3179-89-3	450
12	分散黄 1	10 345	119-15-3	420
13	分散黄 3	11 855	2832-40-8	420
14	分散黄 9	10 375	6373-73-5	420
15	分散黄 39		12236-29-2	420
16	分散黄 49		54824-37-2	450
17	分散橙 1	11 080	2581-69-3	420
18	分散橙 3	11 005	730-40-5	420
19	分散橙 37/76	11 132	13301-61-6	420
20	分散棕 1	11 152	23355-64-8	450

附录 B
(资料性附录)

致敏性分散染料标样 LC/MS 方法的相对保留时间和特征碎片离子

表 B.1 致敏性分散染料标样 LC/MS 方法的相对保留时间和特征碎片离子

出峰序号	保留时间/min	染料名称	特征碎片/amu (一级质谱/二级质谱)	所带电荷
1	1.73	分散蓝 1	268/268	正
2	2.69	分散蓝 7	359/283	正
3	4.49	分散蓝 3	297/252	正
4	4.73	分散红 11	269/254	正
5	5.79	分散蓝 102	366/208	正
6	6.85	分散黄 1	274/243	负
7	7.00	分散黄 9	273/226	负
8	7.29	分散红 17	345/164	正
9	8.38	分散蓝 106	336/178	正
10	9.31	分散橙 3	243/122	正
11	9.37	分散黄 3	270/107	正
12	9.79	分散棕 1	433/433	正
13	10.01	分散黄 39	291/130	正
14	10.98	分散红 1	315/134	正
15	11.80	分散蓝 35	285/270	正
16	12.77	分散黄 49	375/238	正
17	12.85	分散蓝 124	378/220	正
18	14.70	分散蓝 26	299/284	正
19	15.09	分散橙 37/76	392/351	正
20	16.05	分散橙 1	319/169	正

附 录 C
(资料性附录)

致敏性分散染料标样 HPLC/DAD 方法的相对保留时间

表 C.1 A 组致敏性分散染料标样 HPLC/DAD 方法的相对保留时间

出峰序号	保留时间/min	染料名称	检测波长/nm
1	5.224	分散蓝 1	640
2	10.501	分散红 11	570
3	14.722	分散黄 9	420
4	21.041	分散蓝 106	640
5	23.946	分散橙 3	420
6	24.745	分散黄 3	420
7	26.255	分散棕 1	450
8	29.328	分散红 1	450
9	31.072	分散蓝 35	640
10	33.990	分散蓝 124	570
11	44.066	分散橙 37/76	420
12	51.173	分散橙 1	420

表 C.2 B 组致敏性分散染料标样 HPLC/DAD 方法的相对保留时间

出峰序号	保留时间/min	染料名称	检测波长/nm
1	6.269	分散蓝 7	640
2	10.109	分散蓝 3	640
3	12.311	分散蓝 102	640
4	13.544	分散黄 1	420
5	17.270	分散红 17	450
6	26.780	分散黄 39	420
7	29.547	分散蓝 26	640
8	33.152	分散黄 49	450

附录 D
(资料性附录)

不同检测波长下致敏性分散染料标样的 HPLC/DAD 方法色谱图

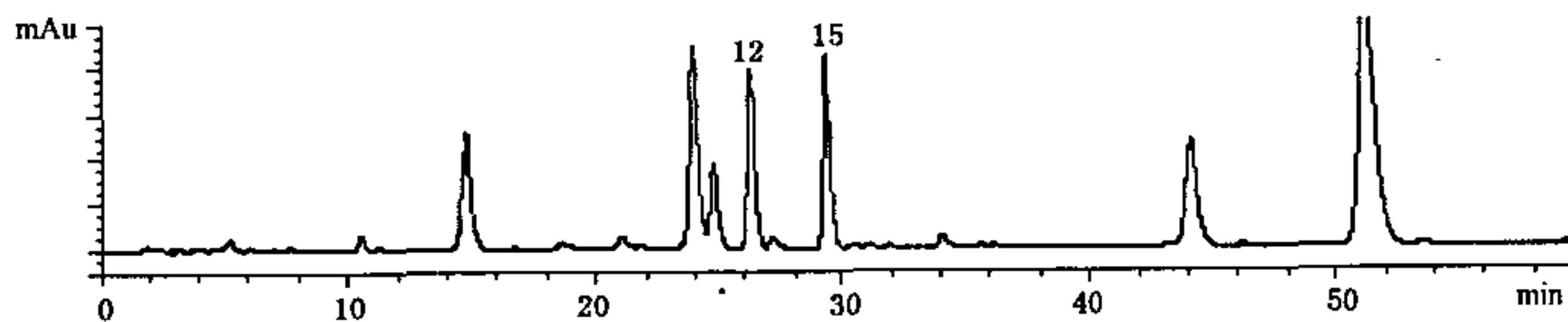


图 D.1 A 组染料标样在 450 nm 波长下的 HPLC/DAD 方法色谱图

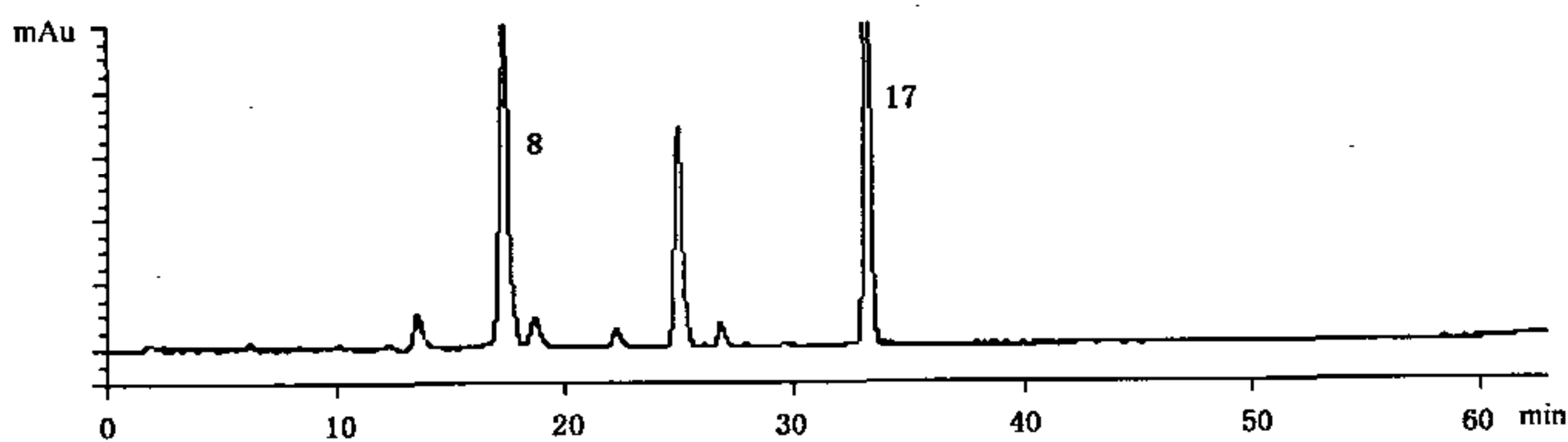


图 D.2 B 组染料标样在 450 nm 波长下的 HPLC/DAD 方法色谱图

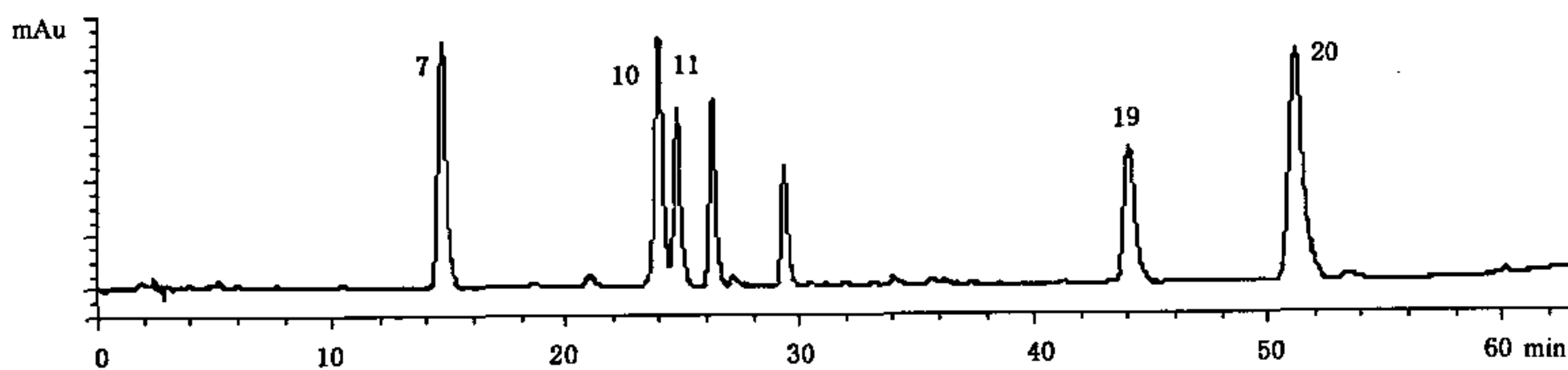


图 D.3 A 组染料标样在 420 nm 波长下的 HPLC/DAD 方法色谱图

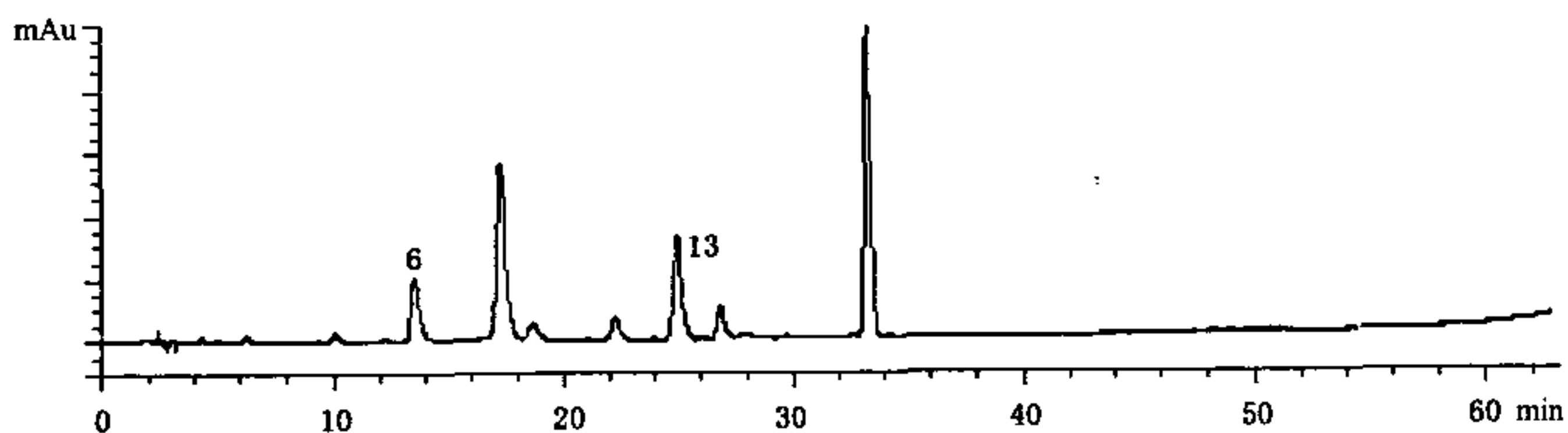


图 D.4 B 组染料标样在 420 nm 波长下的 HPLC/DAD 方法色谱图

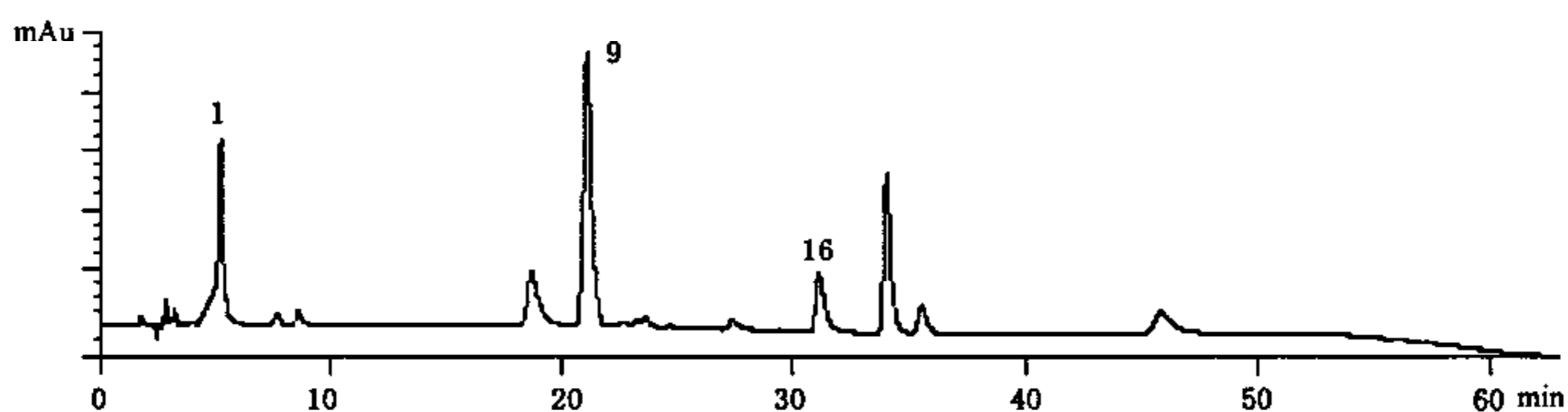


图 D.5 A 组染料标样在 640 nm 波长下的 HPLC/DAD 方法色谱图

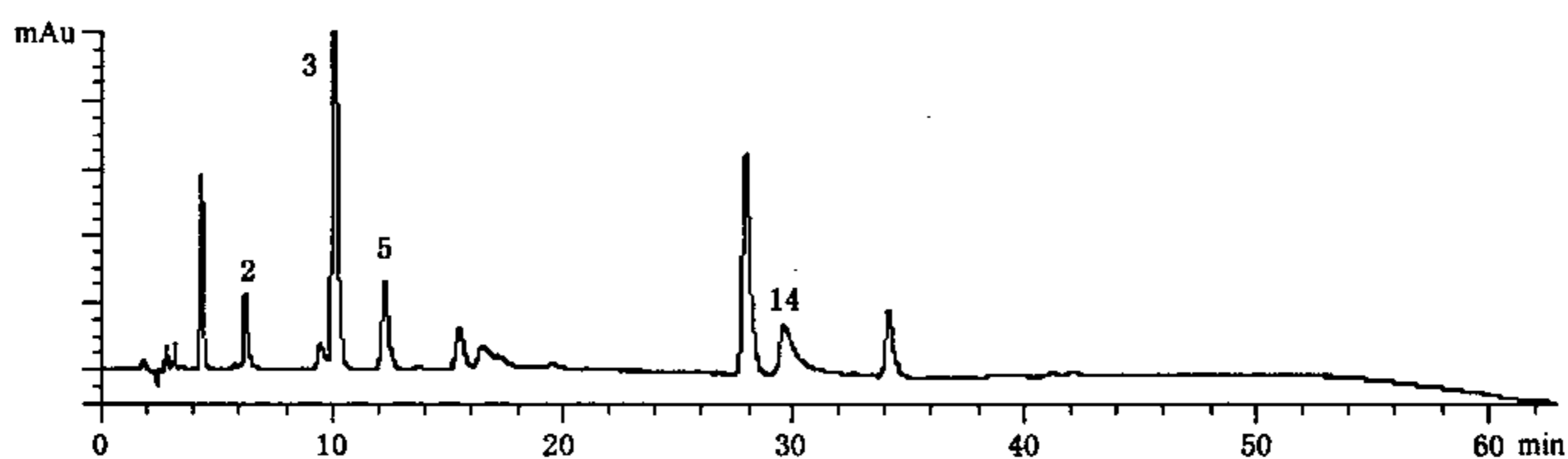


图 D.6 B 组染料标样在 640 nm 波长下的 HPLC/DAD 方法色谱图

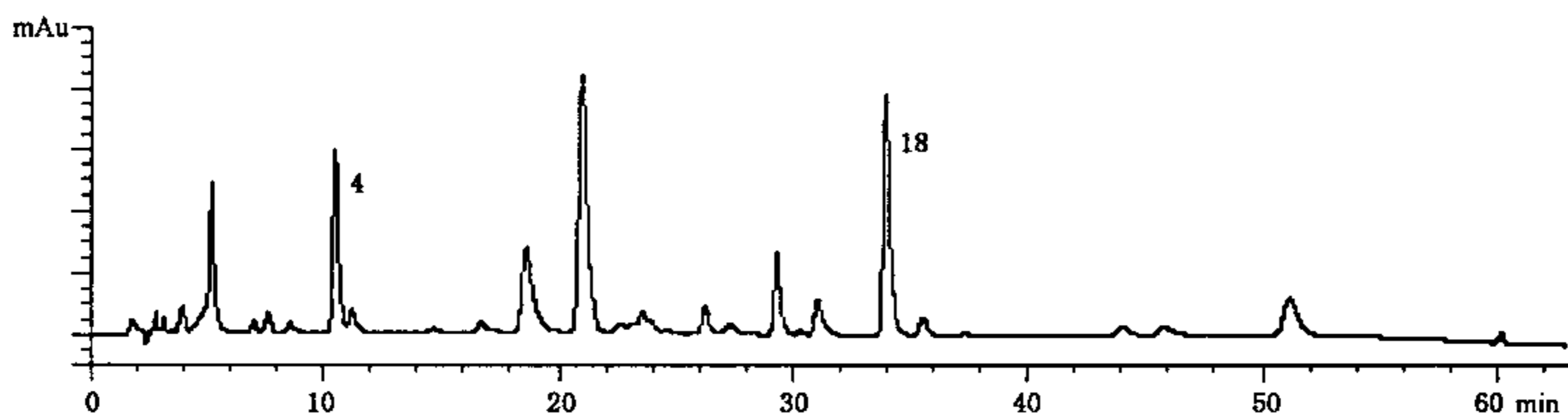


图 D.7 A 组染料标样在 570 nm 波长下的 HPLC/DAD 方法色谱图

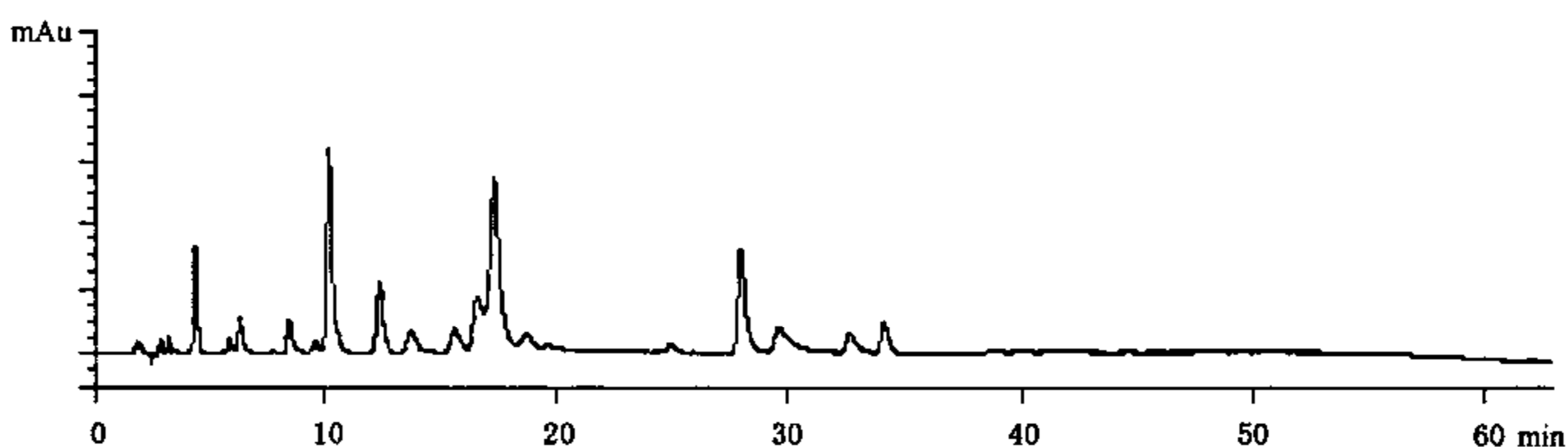


图 D.8 B 组染料标样在 570 nm 波长下的 HPLC/DAD 方法色谱图

图中：

- 1——分散蓝 1； 2——分散蓝 7； 3——分散蓝 3； 4——分散红 11； 5——分散蓝 102；
 6——分散黄 1； 7——分散黄 9； 8——分散红 17； 9——分散蓝 106； 10——分散橙 3；
 11——分散黄 3； 12——分散棕 1； 13——分散黄 39； 14——分散蓝 26； 15——分散红 1；
 16——分散蓝 35； 17——分散黄 49； 18——分散蓝 124； 19——分散橙 37/76； 20——分散橙 1。