

前 言

随着人们的环保和健康意识不断加强,有关偶氮染料染色的纺织品在特殊条件下能分解产生 20 种对人体或动物有致癌作用的芳香胺的问题已愈来愈引起人们的重视,如德国、欧共体、瑞士、东欧及亚洲等国家、组织和地区对此都有严格的限制。

本标准参考德国标准 DIN 53316:1997《皮革检验 皮革中某些偶氮色素的测定》和上海市进出口商品检验局《染色纺织品上禁用偶氮染料检验方法》,用高效液相色谱法测定纺织品上致癌芳香胺,为纺织品上芳香胺化合物的检测提供了可靠的依据。

本标准与同时制定的 GB/T 17592.1—1998《纺织品 禁用偶氮染料检测方法 气相色谱/质谱法》、GB/T 17592.3—1998《纺织品 禁用偶氮染料检测方法 薄层层析法》共同组成纺织品禁用偶氮染料系列检测方法标准。

本标准附录 A、附录 B、附录 C 均为标准的附录。

本标准由国家纺织工业局提出。

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归口。

本标准起草单位:上海市纺织科学研究院。

本标准主要起草人:王佩珍、陈芸、朱维芳、洪晨跃。

本标准为首次发布。

中华人民共和国国家标准

纺织品 禁用偶氮染料检测方法
高效液相色谱法

GB/T 17592.2—1998

Textiles—Test method of the use of banned azo colourants
—High pressure liquid chromatography method

1 范围

本标准规定了经印染加工的棉、麻、羊毛、丝、粘胶纤维(除涂层织物以外)上禁用偶氮染料的检验方法——高效液相色谱/二极管阵列检测器法的测定方法。

本标准适用于棉、麻、羊毛、丝、粘胶纤维经印染加工后的纺织品。

2 原理

纺织品中偶氮染料在柠檬酸盐缓冲溶液(pH=6.0)介质中用连二亚硫酸钠还原分解,以产生可能存在的违禁芳香胺,用适当的液-液分配柱提取或溶剂直接提取溶液中的芳香胺,浓缩后,用高效液相色谱/二极管阵列检测器进行检测。

3 试剂

除规定外,本方法所用试剂均为分析纯,水为二级水。

3.1 乙醚。

使用时,用下法净化:取 500 mL 乙醚,用 100 mL 硫酸亚铁溶液(5%水溶液)振摇,弃去水层,于全玻璃装置中重蒸馏,收集 33.5~34.5°C 馏分。

3.2 甲醇:紫外光谱纯。

3.3 柠檬酸盐缓冲液(0.06 mol/L, pH=6.0):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。

3.4 连二亚硫酸钠溶液:200 mg/mL 水溶液。临用时取固体连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 含量 $\geq 85\%$),用二级水新鲜制备。

3.5 氢氧化钠溶液:1 mol/L 水溶液。

3.6 氢氧化钠溶液:5 mol/L 水溶液。

3.7 盐酸溶液:1 mol/L 水溶液。

3.8 芳香胺标准参考物:已知成分的 20 种禁用芳香胺(见附录 A)。

3.9 芳香胺标准溶液:用甲醇对上述各芳香胺分别配成浓度为 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准贮备液,使用时,根据需要,再用甲醇稀释至适当浓度的标准工作液。这些胺类的标准溶液都须保存在棕色容量瓶中,置于冰箱冷冻室中,保存期为两周。

3.10 硅藻土: Celite, 0.6~0.18 mm, 于 600°C 灼烧 4 h, 冷却后贮于干燥器内备用。

4 仪器和设备

- 4.1 高效液相色谱仪:配有二极管阵列检测器。
- 4.2 反应器:由硬质玻璃制成管状,具有磨塞。高 10 cm,外径 3.4 cm,容积约 65 mL。
- 4.3 水浴:能控制温度 (70 ± 2) C。
- 4.4 真空旋转蒸发器。
- 4.5 旋涡混合器。
- 4.6 提取柱:20 cm \times 2.5 cm(内径)玻璃柱,具有活塞,能控制流速。填装时,先在底部垫少许玻璃棉,然后加入 20 g 硅藻土(3:10),轻击玻璃柱,使填装结实。
- 4.7 棕色容量瓶:10 mL、25 mL。
- 4.8 移液管:1 mL(刻度、胖肚)、5 mL(刻度)、25 mL(刻度)。
- 4.9 分液漏斗:60 mL。
- 4.10 磨口具塞锥形瓶:100 mL。
- 4.11 离心机:4 000 r/min。
- 4.12 微量注射器:25 μ L。
- 4.13 磨口具塞离心管:10 mL。
- 4.14 磨口圆底烧瓶:100 mL。
- 4.15 锥形烧杯:125 mL。

5 分析步骤

5.1 试样的预处理

取 10 g 有代表性的织物试样,剪成 25 mm² 的碎片,混合,从混合样中称取 1.0 g 试样(准确至 0.01 g)二份(供平行试验用),置于反应器(4.2)中,加入 16 mL 预热至 (70 ± 2) C 的缓冲液(3.3),将反应器密闭,置于水浴中,保持间断地、有力地振摇,于 (70 ± 2) C 加热 30 min,使所有纤维被充分润湿。

然后,打开反应器,加入 3.0 mL 连二亚硫酸钠溶液(3.4),立即密闭并有力地振摇。将反应器再次于 (70 ± 2) C 保持 30 min,并不时摇动,使其充分还原。还原后 2 min 内冷至室温。

5.2 抽提和浓缩

5.2.1 棉、麻、粘胶

还原液中加入 1 mL 氢氧化钠溶液(3.6)后将还原液用 4 \times 15 mL 乙醚抽提。每次提取须加塞摇动,离心,吸取乙醚层于预先加入 2 滴盐酸溶液(3.7)的圆底烧瓶中,加塞,用混合器混匀,使其充分生成胺的盐酸盐,置真空旋转蒸发器中在 50 C 以下浓缩至近 0.5 mL,用吸管将胺的盐酸盐液移至具塞离心管中,用约 2 mL 乙醚分 5 次洗涤烧瓶中残物,每次洗涤液均吸入离心管中,用氮气将离心管中乙醚液吹至近干,加入 3 滴氢氧化钠溶液(3.5),混匀,使胺盐酸盐成胺,加入 1 mL 乙醚后加塞,用混合器混匀,离心分层。将乙醚层用氮气吹干,准确加入 2.0 mL 甲醇溶解残留物,立即进行液相色谱/二极管阵列检测器分析,暂不分析的样液深冷冻保存。

5.2.2 羊毛、丝绸

用玻璃棒挤压反应器中织物试样,将反应液全部移入预先加入 1 mL 氢氧化钠溶液(3.6)的锥形烧杯中,混匀,将其全部倒入提取柱内,任其吸收 15 min,用 4 \times 20 mL 乙醚分次加入反应器中,每次需在混合器上混合乙醚和织物样,然后将此乙醚洗涤液倒入锥形烧杯中,洗涤杯壁后再倒入柱中,提取液流速控制在 3~4 mL/min,乙醚提取液收集在预先加入 2 滴盐酸溶液(3.7)的圆底烧瓶中,收集完毕,加塞。将收集液在混合器上混匀,使胺充分生成胺的盐酸盐,置真空旋转蒸发器中在 50 C 以下浓缩至近 0.5 mL,用吸管将胺的盐酸盐液移至具塞离心管中,用约 2 mL 乙醚分 5 次洗涤烧瓶中残物,每次洗涤液均吸入离心管中,用氮气将离心管中乙醚液吹至近干,加入 3 滴氢氧化钠溶液(3.5),混匀,使胺盐酸