

中华人民共和国国家标准

GB/T 19942—2019
代替 GB/T 19942—2005

皮革和毛皮 化学试验 禁用偶氮染料的测定

Leather and fur—Chemical tests—Determination of banned azo colorants

(ISO 17234-1:2015, Leather—Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers—Part 1: Determination of certain aromatic amines derived from azo colorants, MOD)

2019-12-31 发布

2020-07-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
皮 革 和 毛 皮 化 学 试 验
禁 用 偶 氮 染 料 的 测 定

GB/T 19942—2019

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2019年12月第一版

*

书号: 155066·1-64075

版权专有 侵权必究

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 19942—2005《皮革和毛皮 化学试验 禁用偶氮染料的测定》。

本标准与 GB/T 19942—2005 相比,主要技术变化如下:

- “规范性引用文件”中删除了对 GB/T 6682 引用的年代号,增加了对“GB/T 33392”的引用(见第 2 章,2005 年版第 2 章);
- “原理”一章中删除了具体的试验条件,增加了胺的测定方法(见第 4 章,2005 年版的第 4 章);
- 增加了对甲醇的纯度要求(见 5.2);
- 增加了乙酸乙酯(见 5.3);
- 增加了对叔丁基甲醚的纯度要求和说明性注(见 5.4);
- 增加了对连二亚硫酸钠溶液配置后的放置时间要求(见 5.6);
- 修改了对柠檬酸盐缓冲液的预加热温度要求(见 5.11,2005 年版的 6.9);
- “仪器和设备”中修改了色谱分析设备的种类(见 6.12,2005 年版的 5.11);
- 增加了印花、多色拼接、不同品质的皮革、毛皮构成试样取样的规定(见 7.1);
- 还原裂解中增加了室温的温度范围(见 8.2);
- 液-液萃取中增加了色谱分析前对溶液的过滤操作(见 8.3);
- 增加了每批次试样分别进行标准工作溶液分析的要求(见 8.5,2005 年版的第 9 章);
- 调整色谱分析参数到附录 C,并增加了液质参数(见附录 C,2005 年版的 10.1);
- 修改了计算公式中的符号(见第 9 章,2005 年版的第 11 章);
- 调整“方法的可行性”至第 10 章,并增加了对编号为 5、6 和 22 的芳香胺的说明(见第 10 章,2005 年版的 8.4);
- 修改了试验报告的内容(见第 11 章,2005 年版的第 12 章)。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 17234-1:2015《皮革 染色皮革中部分偶氮染料的化学测定 第 1 部分:偶氮染料中部分可分解芳香胺的测定》。

本标准与 ISO 17234-1:2015 相比在结构上有较多调整,附录 A 给出了本标准与 ISO 17234-1:2015 的章条编号对照一览表。

本标准与 ISO 17234-1:2015 相比存在技术性差异,附录 B 给出了相应技术性差异及其原因一览表。

为了便于使用,本标准还进行了以下编辑性修改:

- 标准名称改为《皮革和毛皮 化学试验 禁用偶氮染料的测定》;
- 删除了 ISO 17234-1:2015“6.5 提取柱”注中材料型号的举例,增加了可购买商品柱的注;
- 增加了对 ISO 17234-1:2015“7.2 叔丁基甲醚”的注;
- 9.2 中增加“其含量超过 30 mg/kg,视为该试样在加工和处理过程中使用了禁用偶氮染料”的注;
- ISO 17234-1:2015 附录 A 中增加了芳香胺标准物质的 GC/MS 总离子流图;
- 删除了 ISO 17234-1:2015 中的附录 B 和附录 C。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国皮革工业标准化技术委员会(SAC/TC 252)归口。

本标准起草单位:嘉兴市皮毛和制鞋工业研究所、重庆检测认证(集团)有限公司、国家皮革质量监

GB/T 19942—2019

督检验中心(浙江)、广州质量监督检测研究院、际华三五—四制革制鞋有限公司、盛国(东莞)新材料科技有限公司、星期六股份有限公司。

本标准主要起草人:姜苏杰、张莉、沈云、钟锡豪、霍建春、李晓龙、曾皓、孙冬、李礼、赵向旭。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 19942—2005。

皮革和毛皮 化学试验

禁用偶氮染料的测定

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。芳香胺已被归类为已知或怀疑是人类致癌物的物质,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,并保证符合国家和地方有关法律法规的条件。

1 范围

本标准规定了染色皮革、毛皮中能裂解释放出致癌芳香胺的禁用偶氮染料的测定方法。
本标准适用于各种经过染色的皮革、毛皮及其制品中禁用偶氮染料的测定。

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

GB/T 33392 皮革和毛皮 化学试验 禁用偶氮染料中 4-氨基偶氮苯的测定(GB/T 33392—2016,ISO 17234-2:2011,MOD)

QB/T 1267 毛皮 化学、物理和机械、色牢度试验 取样部位(QB/T 1267—2012,ISO 2418:2002,MOD)

QB/T 1272 毛皮 化学试验样品的准备(QB/T 1272—2012,ISO 4044:2008,MOD)

QB/T 2706 皮革 化学、物理、机械和色牢度试验 取样部位(QB/T 2706—2005,ISO 2418:2002,MOD)

QB/T 2716 皮革 化学试验样品的准备(QB/T 2716—2018,ISO 4044:2008,MOD)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

禁用偶氮染料 **banned azo colorants**

可裂解一个或多个偶氮基而产生表 1 所列的芳香胺类的染料。

表 1 24 种致癌芳香胺名称

序号	芳香胺名称	CAS 号
1	4-氨基联苯(4-aminodiphenyl)	92-67-1
2	联苯胺(benzidine)	92-87-5
3	4-氯邻甲苯胺(4-chloro- <i>o</i> -toluidine)	95-69-2
4	2-萘胺(2-naphthylamine)	91-59-8

表 1 (续)

序号	芳香胺名称	CAS 号
5 ^a	邻氨基偶氮甲苯(2-aminoazotoluene)	97-56-3
6 ^a	2-氨基-4-硝基甲苯(2-amino-4-nitrotoluene)	99-55-8
7	对氯苯胺(<i>p</i> -chloroaniline)	106-47-8
8	2,4-二氨基苯甲醚(2,4-diaminoanisole)	615-05-4
9	4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-diaminodiphenylmethane)	101-77-9
10	3,3'-二氯联苯胺(3,3'-dichlorobenzidine)	91-94-1
11	3,3'-二甲氧基联苯胺(3,3'-dimethoxybenzidine)	119-90-4
12	3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-dimethylbenzidine)	119-93-7
13	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane)	838-88-0
14	3-氨基对甲苯甲醚(<i>p</i> -克利酞)(<i>p</i> -cresidine)	120-71-8
15	4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)[4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline)]	101-14-4
16	4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-oxydianiline)	101-80-4
17	4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-thiodianiline)	139-65-1
18	邻甲苯胺(<i>o</i> -toluidine)	95-53-4
19	2,4-二氨基甲苯(2,4-toluylenediamine)	95-80-7
20	2,4,5-三甲基苯胺(2,4,5-trimethylaniline)	137-17-7
21	邻甲氧基苯胺(邻氨基苯甲醚)(2-anisidine)	90-04-0
22 ^b	4-氨基偶氮苯(4-aminoazobenzene)	60-09-3
23	2,4-二甲基苯胺(2,4-xylydine)	95-68-1
24	2,6-二甲基苯胺(2,6-xylydine)	87-62-7
<p>^a 经本方法检测,邻氨基偶氮甲苯(序号 5,CAS 号:97-56-3)和 2-氨基-4-硝基甲苯(序号 6,CAS 号:99-55-8)进一步分解为邻甲苯胺(序号 18,CAS 号:95-53-4)和 2,4-二氨基甲苯(序号 19,CAS 号:95-80-7)。</p> <p>^b 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和/或 1,4-苯二胺,如检测到苯胺和/或 1,4-苯二胺,应重新按 GB/T 33392 进行检测。</p>		

4 原理

将脱脂后的试样置于密闭容器中,一定温度下在规定 pH 的缓冲液中用连二亚硫酸钠处理,然后通过硅藻土柱的液-液萃取,将还原裂解产生的芳香胺提取到叔丁基甲醚中,浓缩后用适当的溶剂溶解、定容,通过高效液相色谱/二极管阵列检测器(HPLC/DAD)或质谱检测器(HPLC/MS),毛细管气相色谱/质谱检测器(GC/MS),或带有二极管阵列检测器的毛细管电泳(CE/DAD)测定或薄层色谱(TLC, HPTLC)进行对芳香胺进行测定。

芳香胺应通过至少两种色谱分离方法确认,以避免因干扰物质(例如同分异构体的芳香胺)对结果造成的影响。芳香胺的定量通过具有二极管阵列检测器的高效液相色谱(HPLC/DAD)或气相色谱/质谱检测器(GC/MS)来完成。

5 试剂和材料

除非另有规定,所用试剂均为分析纯,所有的溶液均为水溶液。

5.1 水,试验用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规定。

5.2 甲醇,色谱纯。

5.3 乙酸乙酯,色谱纯。

5.4 叔丁基甲醚,分析纯。

注:分析纯的叔丁基甲醚可能含有的杂质会与还原裂解后的芳香胺产生反应,导致阳性试样未能检出或检出的量偏小。所以建议在使用前对叔丁基甲醚进行蒸馏纯化或者直接使用色谱纯试剂。

5.5 连二亚硫酸钠,纯度 $\geq 87\%$ 。

5.6 连二亚硫酸钠水溶液,200 mg/mL。新鲜配制,在密闭容器中放置 1 h 后立即使用。

5.7 正己烷。

5.8 芳香胺标准品,见表 1,最高纯度。

5.9 芳香胺(5.8)储备液,400 mg/L,溶剂为乙酸乙酯,用于 TLC 分析。

5.10 芳香胺(5.8)储备液,200 mg/L,溶剂为甲醇,用于 GC、HPLC 或 CE 分析。

5.11 柠檬酸盐缓冲液,0.06 mol/L,pH=6,预加热至 $(70\pm 5)^\circ\text{C}$ 。

5.12 芳香胺标准工作溶液,芳香胺的质量浓度为 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$,根据分析方法从芳香胺储备液(5.9)或(5.10)中新鲜制备。

5.13 20% 氢氧化钠甲醇溶液,20 g 氢氧化钠溶于 100 mL 甲醇中。

6 仪器和设备

6.1 合适的玻璃反应器,耐高温,可密封。

6.2 恒温水浴或沙浴(海沙,粒度 0.1 mm~0.3 mm),有控温装置。

6.3 温度计,在 70 $^\circ\text{C}$ 时能精确到 0.5 $^\circ\text{C}$ 。

6.4 容量瓶,各种规格。

6.5 提取柱,聚丙烯或玻璃柱,内径 25 mm~30 mm,长 140 mm~150 mm,末端装有多孔的颗粒状硅藻土(约 20 g,轻击玻璃柱,使装填结实)。

注:可直接购买商品柱。

6.6 聚乙烯或聚丙烯注射器,2 mL。

6.7 真空旋转蒸发器,有真空控制和水浴。

6.8 移液管,1 mL,2 mL,5 mL,10 mL。

6.9 超声波浴,有控温装置。

6.10 圆底烧瓶,100 mL,具有标准磨口。

6.11 天平,精确至 0.1 mg。

6.12 色谱设备,从以下设备中选择:

——具有梯度控制的高效液相色谱仪(HPLC),配有 DAD 或 MS 检测器。

——气相色谱仪(GC),配有质量选择检测器(MSD)。

——毛细管电泳仪(CE),配有 DAD 检测器。

——薄层色谱仪(TLC)或高效薄层色谱仪(HPTLC)。

注:色谱设备的说明参见附录 C。

7 取样和试样的准备

7.1 取样

皮革按 QB/T 2706 的规定进行,毛皮按 QB/T 1267 的规定进行。

如果不能从标准部位取样(如直接从鞋、服装上取样),应在可利用面积内的任意部位取样,试样应具有代表性,并在试验报告中注明取样过程。

对于印花、多色拼接试样,应尽可能地考虑皮革毛皮的各种颜色并分别测试;若试样由不同品质的皮革、毛皮构成,应对不同品质的材料分别测试。

7.2 试样的制备

皮革:按 QB/T 2716 的规定进行。

毛皮:按 QB/T 1272 的规定进行,制样过程中应避免损伤毛被,保持毛被完好。

尽可能干净地除去试样表面的胶水、附着物,将试样混匀,装入洁净的试样瓶内待测。

8 试验步骤

8.1 脱脂

称取剪碎的试样 1.0 g 于 50 mL 玻璃反应器(6.1)中,加入 20 mL 正己烷(5.7),盖上塞子,置于(40±2)℃的超声波浴(6.9)中处理 20 min,滗掉正己烷(小心不要损失试样)。再用 20 mL 正己烷按同样方法处理一次。脱脂后的试样在敞口的容器中放置过夜,使正己烷完全挥发。

8.2 还原裂解

待试样中的正己烷完全挥发后,加入 17 mL 预热至(70±5)℃的柠檬酸盐缓冲液(5.11),盖紧塞子,轻轻振荡使试样湿润,在通风柜中将其置于已预热到(70±2)℃的水浴(或沙浴)中加热(25±5)min,反应器内部始终保持 70℃。

用注射器(6.6)加入 1.5 mL 连二亚硫酸钠溶液(5.6),保持 70℃,加热 10 min;再加入 1.5 mL 连二亚硫酸钠溶液,继续加热 10 min,取出。将反应器放入冷水中,2 min 内冷却至室温(20℃~25℃)。

8.3 液-液萃取

用玻璃棒将反应器中的纤维物质尽量挤干,将全部裂解液小心转移到硅藻土提取柱(6.5)中,静置吸收 15 min。加入 5 mL 叔丁基甲醚(5.4)和 1 mL 20% 氢氧化钠甲醇溶液(5.13)于留有试样的反应器里,旋紧盖子,充分振荡后立即将溶液转移到提取柱(6.5)中。

分别用 15 mL、20 mL 叔丁基甲醚两次冲洗反应器和试样,并将冲洗液全部转移至硅藻土提取柱(6.5)中,然后再加入 40 mL 叔丁基甲醚(5.4)到提取柱中,将洗提液收集到 100 mL 圆底烧瓶(6.10)中。

在不高于 50℃ 的真空旋转蒸发器(6.7)中将洗提液浓缩至近 1 mL(不要全干),残留的叔丁基甲醚用低流速惰性气体缓慢吹干。

加入 2 mL 甲醇(或乙酸乙酯,TLC 方法用)到圆底烧瓶中,快速振荡使残渣充分溶解,然后将溶液过滤后转移到色谱分析进样瓶中,该溶液应在 24 h 内用于仪器分析。

8.4 色谱分析

色谱分析参见附录 C。

如果用一种色谱方法检测到任何芳香胺,则应使用另一种或多种其他可选择方法进行确认。只有当两种方法均呈阳性结果时,结果才为阳性。

8.5 标准工作溶液

用 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的芳香胺标准工作溶液(5.12)进行色谱分析,每批试样应分别进行。

9 结果计算与表述

9.1 结果计算

通过比较试样溶液中各个芳香胺组分与标准工作溶液(5.12)的峰面积,计算试样中的芳香胺含量,计算公式见式(1):

$$w = \rho_c \times \frac{A_s \times V}{A_c \times m_E} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- w —— 试样中的芳香胺含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- ρ_c —— 标准工作溶液中芳香胺的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- A_s —— 试样溶液中芳香胺的峰面积;
- A_c —— 标准工作溶液中芳香胺的峰面积;
- V —— 按 8.3 处理后最终试样定容体积,单位为毫升(mL),标准条件下为 2 mL ;
- m_E —— 试样质量,单位为克(g)。

9.2 结果表示

按下列识别阈值分别列出和报告:

- a) 当每一芳香胺组分含量 $\leq 30 \text{ mg}/\text{kg}$ 时,试验报告中应注明“在规定试验条件下,试样中未检出标准所列的致癌芳香胺”,说明不能测出能释放出所列致癌芳香胺的禁用偶氮染料;
- b) 当有芳香胺组分含量 $> 30 \text{ mg}/\text{kg}$ 时,试验报告中应注明“在规定实验条件下,试样中检出了标准所列的致癌芳香胺”,并写出芳香胺名称,说明该试样在生产和处理过程中使用了禁用偶氮染料;
- c) 当 4-氨基联苯和/或 2-萘胺的含量 $> 30 \text{ mg}/\text{kg}$ 时,以现有的科学知识,在没有其他证据的情况下,尚不能断定使用了禁用偶氮染料。

注:根据现有的科学知识,当染色皮革、毛皮在本试验方法条件下裂解产生表 1 所列的芳香胺类中的一种或多种,经过测试,其含量超过 30 mg/kg ,视为该试样在加工和处理过程中使用了禁用偶氮染料。

10 方法的可行性

方法的可行性以回收率表示,取 1.0 mL 的芳香胺标准溶液(5.12),加入含有 16 mL 预热过的柠檬酸盐缓冲液(5.11)的反应器(6.1)中,然后按处理试样的操作步骤(见 8.2、8.3)进行分析,芳香胺的回收率应符合以下要求:

- 表 1 中编号为 1~4、7、9~17 和 20~21 的芳香胺回收率应大于 70%;
- 表 1 中编号为 8 的芳香胺回收率应大于 20%;
- 表 1 中编号为 18、19、23 和 24 的芳香胺回收率应大于 50%;
- 表 1 中编号为 5、6 的芳香胺见表 1 中脚注 a,编号为 22 的芳香胺见表 1 中的脚注 b。

11 试验报告

试验报告应包含以下内容：

- a) 本标准编号；
- b) 试样的类型、来源和名称；
- c) 与本标准规定的方法的任何偏离，特别是附加的步骤；
- d) 分离步骤、检测和确认过程中使用的方法（用两种方法进行确认——第二种方法对第一种方法的结果进行确认）；
- e) 芳香胺的分析结果，单位为 mg/kg。

附 录 A
(资料性附录)

本标准与 ISO 17234-1:2015 相比的结构变化情况

本标准与 ISO 17234-1:2015 相比在结构上有较多调整,具体章条编号对照情况见表 A.1。

表 A.1 本标准与 ISO 17234-1:2015 的章条编号对照情况

本标准章条编号	对应的 ISO 17234-1:2015 章条编号
警示	5
5	7
6	5
7	8
8	9
8.4	10
8.5	11
9.1	12.1
9.2	第 13 章中 g) 部分内容
10	9.4
11	13
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	附录 A
—	附录 B

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 17234-1:2015 的技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 17234-1:2015 的技术性差异及其原因。

表 B.1 本标准与 ISO 17234-1:2015 的技术性差异及其原因

本标准的章条编号	技术性差异	原因
1	增加了标准的适用范围,扩大了标准的使用范围	符合 GB/T 1.1 的编写规定,并适合我国需要
2	关于规范性引用文件,本标准做了具有技术性差异的调整,调整的情况具体反映在第 2 章“规范性引用文件”中,具体调整如下: ——用修改采用国际标准的 GB/T 6682,代替了 ISO 3696:1987(见 5.1); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1267,代替了 ISO 2418(见 7.1); ——用修改采用国际标准的 QB/T 1272,代替了 ISO 4044(见 7.2); ——用修改采用国际标准的 QB/T 2706,代替了 ISO 2418(见 7.1); ——用修改采用国际标准的 QB/T 2716,代替了 ISO 4044(见 7.2); ——增加引用了 GB/T 33392	将 ISO 17234-1:2015 中引用的 ISO 文件改为我国的标准,便于我国使用
3	将 ISO 17234-1:2015 的“3 综述”修改为“3 术语和定义”; 将 ISO 17234-1:2015 中“3 综述”的第 1 段内容改写为“禁用偶氮染料”的定义; 芳香胺名称按中文习惯进行翻译,并按中文含义标注英文名称。 表 1 中禁用芳香胺清单仅保留 CAS 号	便于我国使用,同时与相关国家标准保持一致
5	增加乙酸乙酯试剂,用于 TCL 分析; 增加甲醇、乙酸乙酯色谱纯的纯度说明	根据实验室实际检测情况,选择合适的试剂,便于我国使用
6.5	增加了规定“硅藻土”质量为“约 20 g”;	便于本标准的使用和统一
7	将 ISO 17234-1:2015 中第 8 章“取样和试样制备”进行了细化,分为“取样”和“试样的制备”;增加对“毛皮”产品的要求	便于使用
8.3	修改了洗提液的收集方式; 增加了色谱分析前溶液的过滤步骤	便于使用,使结果更准确,更符合仪器使用注意事项
—	删除 ISO 17234-1:2015 中的“12.2 方法可靠性”	符合 GB/T 1.1 的编写规定

附 录 C
(资料性附录)
色 谱 分 析

C.1 通则

由于实验室的仪器设备(6.12)可能有所不同,因此无法提供通用的色谱分析操作指南。以下参数被证实是可行的。

C.2 高效液相色谱(HPLC)

C.2.1 高效液相色谱/二极管阵列检测器(HPLC/DAD)

流动相 1:甲醇;

流动相 2:0.575 g 磷酸二氢胺+0.7 g 磷酸氢二钠,溶于 1 000 mL 水中,pH=6.9;

固定相:LiChrospher 60 RP-select B (5 μm),250 mm \times 4.6 mm;

流 速:0.7 mL/min~1.0 mL/min;

梯 度:起始用 15%流动相 1,在 45 min 内线性增加到 80%流动相 1;

柱 温:40 $^{\circ}\text{C}$;

进样量:10.0 μL ;

检测器:DAD;

定 量:在 240 nm、280 nm 和 305 nm 处测定。

C.2.2 高效液相色谱/质量选择检测器(HPLC/DAD/MS)

流动相 1:乙腈;

流动相 2:5 mmol 乙酸铵溶于 1 000 mL 水中,pH=3.0;

固定相:Zorbax Eclipse XDB C18(3.5 μm),50 mm \times 2.1 mm;

流 速:300 $\mu\text{L}/\text{min}$;

梯 度:见表 C.1;

柱 温:40 $^{\circ}\text{C}$;

进样量:2.0 μL ;

检 测:四级杆和/或离子阱质谱检测器,扫描模式为多离子扫描,DAD 波长见 C.2.1;

喷雾气体:氮气(瓶装或反应发生器);

离子化:电喷雾正离子模式,碎裂电压 120 V。

表 C.1 梯度表

时间/min	流动相 1/%	流动相 2/%
0	10	90
1.5	20	80
7.5	90	10

C.3 毛细管气相色谱(GC-MS)

毛细管柱:弱极性,如 SE54 或 DB5,长 50 m,内径 0.32 mm,膜厚 0.5 μm ;
进样口:分流/不分流;
进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;
载气:氦气;
升温程序:70 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,280 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min;
进样量:1.0 μL ,不分流,2 min;
检测器:MSD,扫描范围 45 amu~300 amu。

C.4 毛细管电泳(CE/DAD)

将 250 μL 试样溶液与 50 μL 盐酸($c=0.01\text{ mol/L}$)混合,并通过膜(0.2 μm)过滤。该溶液用于毛细管区电泳分析。

毛细管 1:56 cm,无涂层,内径 50 μm ,具有延长的光程;
毛细管 2:56 cm,涂层为聚乙烯醇(PVA),内径 50 μm ,具有延长的光程;
缓冲液:磷酸盐缓冲液($c=50\text{ mmol/L}$), $\text{pH}=2.5$;
柱温:25 $^{\circ}\text{C}$;
电压:30 kV;
进样时间:4 s;
淋洗时间:5 s;
检测器:DAD,214 nm、240 nm、280 nm、305 nm。

C.5 薄层色谱(TLC);HPTLC 或 TLC 仅用于半定量确认

C.5.1 薄层板(HPTLC)

薄层板(HPTLC):硅胶 60,含荧光指示剂 F254,20 cm \times 10 cm;
进样量: 5 μL ,用自动进样器线状滴加;
流动相 1: 三氯甲烷:冰乙酸=90:10(体积比)。

C.5.2 薄层板(TLC)

薄层板(TLC):硅胶 60,20 cm \times 10 cm,槽饱和;
进样量: 10 μL ,用自动进样器线状滴加;
流动相 2: 三氯甲烷:乙酸乙酯:乙酸=60:30:10(体积比)。
流动相 3: 三氯甲烷:甲醇=95:5(体积比)。
流动相 2 和 3: 连续,不得干燥薄板。

C.5.3 检测

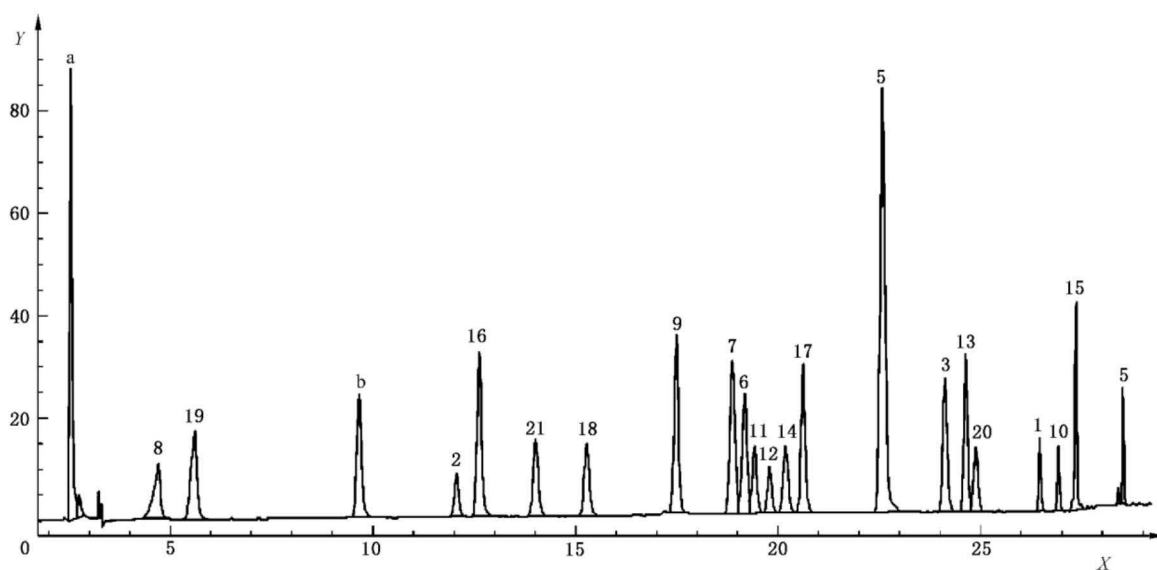
检测:1. 紫外灯(UV);
2. 试剂 2 和试剂 3 完成处理后,反应时间约 5 min;
试剂 1:0.1% NaNO_2 溶于 1 mol/L 的 KOH 溶液;
试剂 2:0.2% α -萘酚溶于 1 mol/L 的 KOH 溶液;

试剂 3:0.5%~1.0%氨基磺酸铵甲醇溶液。

注：衍生化程序：薄层板显色后，在空气中或用手持式热风干燥机（如吹风机）干燥 1 min 或 2 min，然后在试剂 1 中浸泡 30 s~1 min，然后将其浸泡在试剂 3 中 30 s~60 s，如之前一样干燥，然后在试剂 2 中浸泡 1 min。用热风干燥机干燥。也可以用喷雾器喷洒试剂代替浸泡。

C.6 液相色谱法示例

液相色谱法示例见图 C.1。



说明：

X 轴 —— 时间(min)；

Y 轴 —— 信号强度(mAU), 240 nm；

a —— 1,4-苯二胺(1,4-phenylenediamine)；

b —— 苯胺(aniline)；

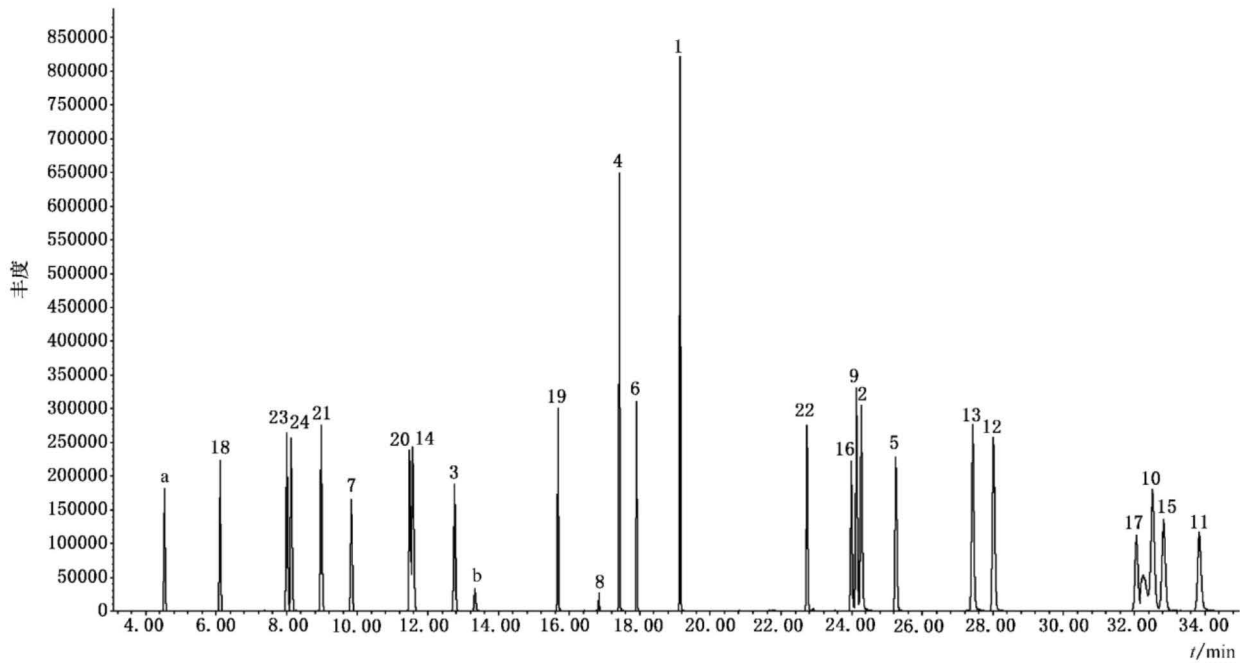
1~21——表 1 中编号 1~21 号的芳香胺。

注：图中仅包含表 1 中编号 1~21 号芳香胺，未包含编号 23 和 24 的芳香胺。

图 C.1 芳香胺标准物质 HPLC/DAD 色谱图

C.7 气相色谱质谱联用法示例

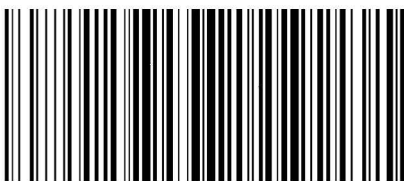
气相色谱质谱联用法示例见图 C.2。



说明:

- a —— 苯胺(aniline);
- b —— 1,4-苯二胺(1,4-phenylenediamine);
- 1~24 —— 表 1 中编号 1~24 号的芳香胺。

图 C.2 芳香胺标准物质 GC/MS 总离子流图



GB/T 19942-2019

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-64075