



中华人民共和国国家标准

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 colourants

(ISO/TS 17234:2003, Leather—Chemical tests—Determination
of certain azo colourants in dyed leather, MOD)

2005-09-26 发布

2006-04-01 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

本标准修改采用国际标准 ISO/TS 17234:2003《皮革——化学试验——染色皮革中部分偶氮染料的测定》(Leather—Chemical tests—Determination of certain azo colourants in dyed leather)。

ISO/TS 17234:2003 所使用的方法基于国际皮革工艺师和化学师联合会(IULTCS)的方法标准 IULTCS/IUC 20。

为了方便比较,在资料性附录 B 中列出了本标准条款和国际标准条款的对照一览表。

在资料性附录 C 中给出了技术性差异及其原因的一览表以供参考。

根据我国的实际情况,本标准在采用 ISO/TS 17234:2003 时进行了修改。这些技术性差异用垂直单线标识在它们所涉及的条款的页边空白处。

为便于使用,本标准还做了下列编辑性修改:

- a) 删除国际标准的前言;
- b) 将“本国际标准”一词改为“本标准”;
- c) 用小数点‘.’代替作为小数点的逗号‘,’。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 为资料性附录。

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:中华人民共和国嘉兴出入境检验检疫局、中国皮革和制鞋工业研究院、辛集市佰利特皮业有限公司、新乡黑田明亮制革有限公司。

本标准主要起草人:沈兵、刘显奎、赵立国、干德芬、徐法申、贺明亮。

皮革和毛皮 化学试验

禁用偶氮染料的测定

1 范围

本标准规定了染色皮革、毛皮产品中能裂解释放出 23 种有害芳香胺的偶氮染料的测定方法。
本标准适用于各种经过染色的皮革、毛皮产品及其制品。

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—1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696:1987)

QB/T 1267 毛皮成品 样块部位和标志

QB/T 1272 毛皮成品 化学分析试样的制备及化学分析通则

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—2005, ISO 4044:1977, MOD)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

禁用偶氮染料 banned azo colourants

可裂解一个或多个偶氮基而产生表 1 所列的胺类的染料。

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 所列的胺类中的一种或多种,经过测试,其含量超过 30 mg/kg,视为该样品在加工和处理过程中使用了禁用偶氮染料。

表 1 23 种有害芳香胺名称

序号	芳香胺名称	化学文摘编号
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-o-toluidine)	95-69-2
4	2-萘胺(2-Naphthylamine)	91-59-8
5	邻氨基偶氮甲苯(2-Aminoazotoluene)	97-56-3
6	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

表 1 (续)

序号	芳 香 胺 名 称	化学文摘编号
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(2-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	邻氧基苯胺(邻氨基苯甲醚)(2-Anisidine)	90-04-0
22	2,4-二甲苯胺(2,4-Xylidine)	95-68-1
23	2,6-二甲苯胺(2,6-Xylidine)	87-62-7
注: 裂解偶氮基能产生邻氨基偶氮甲苯(2-Aminoazotoluene)(CAS-No:97-56-3)和 2-氨基-4-硝基甲苯(2-Amino-4-nitrotoluene)(CAS-No:99-55-8)的偶氮染料,在本方法中将被检测为邻甲苯胺和(或)2,4-二氨基甲苯。		

4 原理

试样经过脱脂后置于一个密闭的容器,在 70℃ 温度下,在缓冲液(pH=6)中用连二亚硫酸钠处理,还原裂解产生的胺通过硅藻土柱的液-液萃取,提取到叔丁基甲基醚中,在温和的条件下,用真空旋转蒸发器浓缩用于萃取的叔丁基甲基醚,并将残留物溶解在适当的溶剂中,利用测定胺的方法进行测定。

胺的测定采用具有二极管阵列检测器的高效液相色谱(HPLC/DAD)、薄层色谱(TLC, HPTLC)、气相色谱/火焰离子检测器(GC/FID)和(或)质谱检测器(MSD),或通过带有二极管阵列检测器的毛细管电泳(CE/DAD)测定。

胺应通过至少两种色谱分离方法确认,以避免因干扰物质(例如同分异构体的胺)产生的误解和不正确的表述。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)来完成。

5 仪器和设备

- 5.1 玻璃反应器,耐高温,可密封。
- 5.2 恒温水浴或沙浴(海沙,0.1 mm~0.3 mm),有控温装置。
- 5.3 温度计,在 70℃ 时能精确到 0.5℃。
- 5.4 容量瓶。
- 5.5 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)。
- 5.6 聚乙烯或聚丙烯注射器,2 mL。
- 5.7 真空旋转蒸发器。
- 5.8 移液管,1 mL,2 mL,5 mL,10 mL。
- 5.9 超声波浴,有控温装置。

5.10 圆底烧瓶, 100 mL, 具有标准磨口。

5.11 分析仪器:

- 带自动显示器的 HPTLC 或 TLC;
- 光密度计;
- 带 DAD 的毛细管电泳;
- GC 毛细管色谱柱, 分流/不分流进样口, 最好带 MSD;
- 具有梯度控制的 HPLC, 最好带 DAD 或 HPLC-MS。

6 试剂

除非另有说明, 在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

6.1 甲醇。

6.2 叔丁基甲醚。

6.3 连二亚硫酸钠, 纯度 $\geq 87\%$ 。

6.4 连二亚硫酸钠溶液, 200 mg/mL。用时新鲜配制。

6.5 正己烷。

6.6 芳香胺标准品, 23 种禁用芳香胺(见表 1), 最高纯度。

6.7 芳香胺(6.6)储备液, 400 mg/L 乙酸乙酯溶液, 用于 TLC。

6.8 芳香胺(6.6)储备液, 200 mg/L 甲醇溶液, 用于 GC、HPLC、CE。

6.9 柠檬酸盐缓冲液, 0.06 M, pH=6, 预加热至 70℃。

6.10 芳香胺标准溶液, 30 $\mu\text{g}(\text{胺})/\text{mL}(\text{溶剂})$, 操作控制用, 根据分析方法从储备液(6.7)或(6.8)中制备。

6.11 20%氢氧化钠甲醇溶液, 20 g 氢氧化钠溶于 100 mL 甲醇中。

6.12 蒸馏水或去离子水, 符合 GB/T 6682—1992 中三级水的规定。

7 取样和试样的准备

7.1 取样

7.1.1 标准部位取样

- a) 皮革: 按 QB/T 2706 的规定进行;
- b) 毛皮: 按 QB/T 1267 的规定进行。

7.1.2 非标准部位取样

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, 样品应具有代表性, 并在试验报告中详细记录取样情况。

7.2 试样的制备

7.2.1 皮革: 按 QB/T 2716 的规定进行。

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

7.2.3 尽可能干净地除去样品上面的胶水、附着物, 将试样混匀, 装入清洁的试样瓶内待测。

8 试验方法

8.1 脱脂

称取剪碎的试样 1.0 g 于 50 mL 玻璃反应器中(5.1), 加入 20 mL 正己烷, 盖上塞子, 置于 40℃ 的超声波浴中处理 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, 挥干正己烷。

8.2 还原裂解

待试样中的正己烷完全挥干后,加入 17 mL 预热至 $(70\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 的缓冲液(6.9),盖上塞子,轻轻振摇使试样湿润,在通风柜中将其置于已预热到 $(70\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的水浴(或沙浴)中加热 (25 ± 5) min,反应器内部始终保持 70°C 。

用注射器(5.6)加入 1.5 mL 连二亚硫酸钠溶液(6.4),保持 70°C ,加热 10 min;再加 1.5 mL 连二亚硫酸钠溶液,继续加热 10 min,取出。反应器用冷水尽快冷却至室温。

8.3 液-液萃取

用一根玻璃棒将纤维物质尽量挤干,将全部反应溶液小心转移到硅藻土提取柱(5.5)中,静止吸收 15 min。加入 5 mL 叔丁基甲醚(6.2)和 1 mL 20% 氢氧化钠甲醇溶液(6.11)于留有试样的反应容器里,旋紧盖子,充分振摇后立即将溶液转移到提取柱(5.5)中(如试样严重结块则用玻棒将其捣散)。

分别用 15 mL、20 mL 叔丁基甲醚两次冲洗反应容器和试样,每次洗涤后,将液体完全转移到硅藻土提取柱中开始洗提胶,最后直接加 40 mL 叔丁基甲醚到提取柱中,将洗提液收集到 100 mL 圆底烧瓶中(5.10)。

在不超过 50°C 的真空旋转蒸发器(5.7)中(真空度 $500\text{ mbar}\pm 100\text{ mbar}$)将叔丁基甲醚提取液浓缩至近 1 mL(不要全干),残留的叔丁基甲醚用惰性气体流缓慢吹干。

直接加入 2 mL 甲醇(或乙酸乙酯,TLC 方法用)到圆底烧瓶中溶解残渣,该溶液用于仪器分析。

8.4 方法的可行性

准确度以回收率表示,取 1.0 mL 标准溶液(6.10),加入含有 16 mL 预热过的柠檬酸盐缓冲液(6.9)的反应器中,然后按处理试样的操作步骤(8.2)进行分析,胺的回收率应符合以下要求:

2,4-二氨基苯甲醚回收率应大于 20%;

邻甲苯胺及 2,4-二氨基苯甲醚回收率应大于 50%;

其余各芳香胺回收率应大于 70%。

9 校准

用 $30\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的芳香胺标准溶液(6.10)进行校准。

10 色谱分析

多种符合要求的仪器均可以使用,下列参数已经被成功地测试和应用。

10.1 定性分析和定量分析

高效液相色谱(HPLC):

洗提液 1: 甲醇。

洗提液 2: 0.575 g 磷酸二氢胺+0.7 g 磷酸氢二钠,溶于 1 000 mL 水中, $\text{pH}=6.9$ 。

固定相: LiChrospher 60 RP-select B($5\text{ }\mu\text{m}$) $250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$ 。

柱温: 40°C 。

流速: $0.8\text{ mL/min}\sim 1.0\text{ mL/min}$ 。

梯度: 起始用 15% 流动相 1,在 45 min 内线性转变为 80% 流动相 1。

进样量: 10 μL 。

检测器: DAD 240 nm、280 nm、305 nm。

10.2 定性色谱分析

10.2.1 毛细管气相色谱(GC)

毛细管柱: 中等极性,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°C 。

程序升温:70℃,保持2 min;以10℃/min的速率升温至280℃,保持280℃,5 min。

检测器:MSD,扫描45 amu~300 amu。

载气:氮气。

进样量:1 μL,不分流,2 min。

10.2.2 毛细管电泳(HPCE)

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

毛细管 1:56 cm,无涂饰,内径50 μm,具有延长的光程。

毛细管 2:56 cm,用聚乙烯醇(PVA)涂饰,内径50 μm,具有延长的光程。

缓冲液:磷酸盐缓冲液($C=50$ mmol/L),pH=2.5。

柱温:25℃。

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。

10.2.3 薄层色谱(TLC)

10.2.3.1 薄层板(HPTLC):硅胶,含荧光指示剂 F254,20 cm×10 cm。

应用体积:5 μL,条状,用自动点样器点样。

流动相:三氯甲烷:冰乙酸=90:10(体积比)。

10.2.3.2 薄层板(TLC):硅胶 60,20 cm×10 cm,槽饱和。

应用体积:10 μL,点状,用自动点样器点样。

流动相 1:三氯甲烷:乙酸乙酯:冰乙酸=60:30:10(体积比)。

流动相 2:三氯甲烷:甲醇=95:5(体积比)。

试剂 1:0.1%亚硝酸钠氢氧化钾溶液($C=1$ mol/L)。

试剂 2:0.2%α-萘酚氢氧化钾溶液($C=1$ mol/L)。

11 结果的计算和表示

芳香胺的含量通过试样溶液中各个芳香胺组分与30 μg/mL校准溶液(6.10)比较后的峰面积进行计算,计算公式见式(1):

$$W = \frac{A_P \times B_K \times V}{A_K \times E} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

W——样品中芳香胺的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A——单位面积中芳香胺的峰面积;

B——校准溶液中芳香胺的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

V——按8.3处理后最终定容体积,单位为毫升(mL);

E——试样质量,单位为克(g)。

注: P——样品;

K——胶校准溶液。

12 试验报告

试验报告应包含以下内容:

a) 本标准编号;

- b) 被检物的种类、来源、名称；
- c) 试验中出现的异常现象；
- d) 实测方法与本标准的不同之处，特别是附加的步骤；
- e) 分离、测试、确认的声明(用两种方法进行确认——第二种方法对第一种方法进行确认)；
- f) 样品中芳香胺的含量，单位为 mg/kg；
- g) 测量的结果，芳香胺组分含量 ≤ 30 mg/kg 时，报告中应写明“在实验范围内，被检物上未检出表 1 中所列的有害芳香胺”，说明不能测出能释放出所列芳香胺的偶氮染料；
- h) 测量的结果，芳香胺组分含量 > 30 mg/kg 时，报告中应写明“在实验范围内，被检物上检出表 1 中所列的有害芳香胺”，并写出芳香胺名称，说明该皮革、毛皮在生产 and 处理过程中使用了禁用偶氮染料；
- i) 如果 4-氨基联苯和(或)2-萘胺的含量超过 30 mg/kg，且没有其他的证据，以现有的科学知识，尚不能断定使用了禁用偶氮染料；
- j) 试验人员、日期。

附 录 A
(资料性附录)
方法的精确性

下列数据来自不同皮革样品的共同试验。数据通过具有二极管阵列检测器的高效液相色谱 (HPLC/DAD) 获得, 试样的制备按照 ISO 4044:1977 进行。液-液萃取采用 MERCK 产品, 型号 EX-TRALUTNT 20(No. 11737)。

皮革样品	被测出的胺	平均值/(mg/kg)	重复性 r /(mg/kg)	再现性 R /(mg/kg)
A	联苯胺	13.5	5.4	8.4
	3,3'-二甲氧基联苯胺	15.4	4.4	6.4
	3,3'-二甲基联苯胺	20.5	7.1	9.5
B	联苯胺	12.9	3.8	8.9
	邻甲苯胺	37.5	15.4	38.5
C	3,3'-二甲基联苯胺	25.6	8.0	17.0
	邻甲苯胺	50.1	20.2	42.1
D	联苯胺	16.5	3.0	7.1

附 录 B
(资料性附录)

本标准章条编号与 ISO/TS 17234:2003 章条编号对照

表 B.1 给出了本标准章条编号与 ISO/TS 17234:2003 章条编号对照一览表。

表 B.1 本标准章条编号与 ISO/TS 17234:2003 章条编号对照

本标准章条编号	ISO/TS 17234:2003
7.1.1 a)	7 第 1 段的部分内容
7.1.1 b)	—
7.1.2	7 第 1 段的部分内容
7.2.1	7 第 1 段的部分内容
7.2.2	—
7.2.3	7 的第 2 段和第 3 段
12 c)	12 c) 的部分内容
12 d)	12 c) 的部分内容
12 e)	12 d)
12 f)	12 e) 的部分内容
12 g)	12 e) 的部分内容
12 h)	12 e) 的部分内容
12 i)	12 e) 的部分内容
12 j)	—
附录 A	13
附录 B	—
附录 C	—
注：表中的章条以外的本标准其他章条编号与 ISO/TS 17234:2003 其他章条编号均相同且内容相对应。	

附 录 C

(资料性附录)

本标准与 ISO/TS 17234:2003 技术性差异及其原因

表 C.1 给出了本标准与 ISO/TS 17234:2003 的技术性差异及其原因的一览表。

表 C.1 本标准与 ISO/TS 17234:2003 技术性差异及其原因

本标准的章条编号	技术性差异	原 因
标准名称	将标准名称改为《皮革和毛皮 化学试验禁用偶氮染料的测定》。	根据中文习惯和我国的实际情况进行修改,并增加对“毛皮”产品的应用。
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	将原引用的 ISO 标准,改写为引用我国的相关标准,并增加了对毛皮行业标准的引用。	便于我国使用。
3	将原国际标准的“术语”按中文习惯进行翻译,并按中文含义标注英文名称。 原国际标准仅列出 18 种有害芳香胺名单,本标准根据国际最新规定,列出 23 种有害芳香胺名单(表 1)。 删除了对“CAS”进行说明的“注”。	便于我国使用,同时与相关国家标准保持一致。
5.5	增加规定“硅藻土”质量为“20 g”。 删除了原国际标准中材料型号的举例。	便于本标准的使用和统一。
7.1、7.2	将原国际标准 7“取样和试样的准备”进行了细化,分为“取样”、“试样的制备”,同时将“称样”的内容调整到 8.1 增加对“毛皮”产品的要求。	便于使用。