

ICS 59.080.99
CCS W 55

DB32

江苏省地方标准

DB32/T 4705.2—2024

口罩 有毒有害物质的测定 第2部分：禁用偶氮染料

Face mask—Determination of toxic and hazardous substances—
Part 2: The banned azo colourants

2024-02-26 发部

2024-03-26 实施

江苏省市场监督管理局 发布
中国标准出版社 出版

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是 DB32/T 4705《口罩 有毒有害物质的测定》的第 2 部分。DB32/T 4705 已经发布了以下部分：

- 第 1 部分：重金属；
- 第 2 部分：禁用偶氮染料。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由江苏省市场监督管理局提出并归口。

本文件起草单位：南京海关工业产品检测中心、江苏省纺织产品质量监督检验研究院、长安大学、中国机械工业联合会、江苏新视界检验检测认证有限公司、江苏亚维检测技术服务有限公司。

本文件主要起草人：丁友超、田姝、贺朝霞、周佳、蒋洁蓉、徐建云、徒晓茜、邢然、周强、俞月莉、李明、邓陈芳。

引 言

在呼吸道传染病流行期间,日常佩戴口罩有着至关重要的意义,佩戴口罩可以减少感染或被感染。据有关报道,戴口罩与不戴口罩相比,传染率最低可减少至 1.5%。近年来,为适应时尚、个性化消费需求,各类五颜六色的彩虹色口罩或五彩缤纷的印花口罩在市场上受到消费者的欢迎,口罩成为与口、面、鼻“亲密接触”的“新”日用消费品。佩戴使用这类口罩时,其材料安全性,如有毒有害物质的含量,逐渐受到生产者、经销商、消费者、市场监管部门等社会各界的关注。根据口罩用纺织材料的特性,在现有标准的基础上,研制更具有针对性的测试方法系列标准是回应社会各界关注最有效的途径。

DB32/T 4705《口罩 有毒有害物质的测定》由两个部分构成:

- 第 1 部分:重金属;
- 第 2 部分:禁用偶氮染料。

口罩 有毒有害物质的测定

第2部分：禁用偶氮染料

警告——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出有可能的安全问题。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

本文件描述了采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)和高效液相色谱仪-二极管阵列检测器(HPLC-DAD)测定口罩中禁用偶氮染料含量的原理、试剂、仪器和装置、分析步骤、结果计算与表示、定量限和精密度以及试验报告。

本文件适用于口罩产品中禁用偶氮染料的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样上的染料经萃取后在柠檬酸盐缓冲溶液介质中用连二亚硫酸钠还原分解以产生可能存在的致癌芳香胺(见附录 A),直接液-液萃取还原溶液中的芳香胺,用 GC-MS 进行定性分析,必要时进一步用 HPLC-DAD 进行定性定量分析。

5 试剂

所用试剂均为分析纯或以上纯度,水为符合 GB/T 6682 规定的三级水。

5.1 甲醇。

5.2 二氯甲烷。

5.3 乙酸乙酯。

5.4 乙腈。

5.5 柠檬酸盐缓冲液(0.06 mol/L):称取 12.526 g 柠檬酸和 6.320 g 氢氧化钠,溶于水中,定容至 1 000 mL。

DB32/T 4705.2—2024

5.6 连二亚硫酸钠溶液(200 mg/mL):称取 2 g 干粉状连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 含量 $\geq 85\%$),加水溶解并定容至 10 mL,新鲜制备。

5.7 芳香胺标准储备液(1 000 mg/L):用乙腈(5.4)或者其他合适的溶剂配制。芳香胺的种类符合附录 A。

注:标准储备液保存在棕色瓶中,于冰箱中 0℃~4℃ 冷藏保存,有效期一个月。

5.8 芳香胺标准工作液(2 mg/L):用乙腈(5.4)或者其他合适的溶剂配制,此溶液现配现用。

注:根据样品测定浓度配制其他合适的浓度。

5.9 混合标准工作液:用乙腈(5.4)或者其他合适的溶剂配制致癌芳香胺和 2,4,5-三氯苯胺各 2 mg/L,此溶液现配现用。

注:根据样品量测定浓度配制其他合适的浓度。

5.10 无水硫酸钠。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS):带电子轰击电离源(EI)。

6.2 高效液相色谱仪:配有二极管阵列检测器(DAD)。

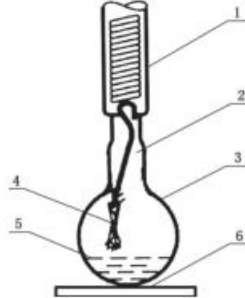
6.3 恒温水浴锅:能控制温度(40 ± 2)℃、(70 ± 2)℃。

6.4 分析天平:分度值为 0.000 1 g、0.01 g。

6.5 振荡器:振荡频率约 150 次/min。

6.6 反应器:具密封塞,约 60 mL 硬质玻璃管。

6.7 抽提装置:参照图 1。



标引序号说明:

1——冷凝管;

2——金属挂钩;

3——烧瓶;

4——样品;

5——萃取溶剂;

6——加热装置。

图1 抽提装置

6.8 聚四氟乙烯滤膜:0.45 μm 。

7 分析步骤

7.1 样品制备

7.1.1 通则

选取口罩上有颜色的部分进行检测,白色部分无需检测。不同颜色、不同纤维材质,独立分开制样。口罩上有颜色的部分,常为单一颜色部分和多种颜色的印花部分,采用不同制样方式。

7.1.2 单一颜色样品

不同颜色、不同材质样品,分开独立制样。带涂层样品,涂层和基层一同制样。将样品剪成长40 mm~80 mm的长条状,样品质量为1.0 g。

7.1.3 印花样品

7.1.3.1 处理方式

根据样品上印花图案,选用以下一种方式处理:

- 有规律图案的样品,按循环取样,剪成40 mm~80 mm条状混合后作为一个试样;
- 图案循环很大的样品,按底、花面积的比例取样,剪成40 mm~80 mm条状混合后作为一个试样;
- 独立图案的样品,其图案面积能满足一个试样时,图案单独取样;图案很小不足一个试样时,取样应包括该图案。

7.1.3.2 选取样品

从同一批口罩中选取同一颜色,用无色纱线穿过样品系在一起或用无色纱布包扎合为一个试样。每种颜色的取样量应基本一致,总质量为1.0 g。

7.2 染料萃取处理

从混合的样品中称取1.0 g(精确至0.01 g),用无色的纱线扎紧,垂直放置在萃取装置中,使冷凝的溶剂可以从样品上流过。加入约25 mL二氯甲烷(5.2)萃取30 min,令抽提液冷却至室温。根据样品上颜色的剥离程度,选用以下一种方式处理。

- 织物纤维经萃取后为白色、抽提液有颜色(样品上染料完全剥离)
抽提液在真空旋转蒸发器上常温驱除溶剂,得到少量的残留物,用2 mL甲醇转移至反应器(6.6)中,再加入15 mL 70 °C柠檬酸缓冲溶液,封闭振荡,将反应器(6.6)放在(70±2) °C水浴中恒温30 min。
- 织物纤维经萃取后颜色无变化、抽提液为无色(样品上染料未剥离)
将样品晾干,剪成大约5 mm的小片至反应器(6.6)中,再加入17 mL 70 °C柠檬酸缓冲溶液,封闭振荡,将反应器(6.6)放在(70±2) °C水浴中恒温30 min。
- 经萃取后织物纤维和抽提液均有颜色(样品上染料部分剥离)
将抽提液在真空旋转蒸发器上常温驱除溶剂,得到少量的残留物,用2 mL甲醇转移至反应器(6.6)中。将织物样品晾干,剪成小于5 mm的碎片,置于同一反应器(6.6)中,加入15 mL 70 °C柠檬酸缓冲溶液,密封振荡,将反应器放在(70±2) °C水浴中恒温30 min,得到萃取液。

7.3 还原

向萃取液(7.2)中加入 3 mL 连二亚硫酸钠溶液(5.6),封闭振摇,置于(70±2)℃水浴中保温 30 min。取出试样瓶,快速冷却至室温,按 7.4 进行直接液-液萃取芳香胺。

7.4 液-液萃取

向还原后的溶液(7.3)中加入 10 mL 带有内标的乙酸乙酯溶液(5.3),密封反应器。在振荡器(6.5)上振摇 15 min 后,取下反应器,加入少量的无水硫酸钠,取上层清亮溶液,经 0.45 μm 聚四氟乙烯滤膜(6.8)过滤后,立即进样分析。

注: 样品溶液不能在 8h 时内进样分析,置于-18℃冷冻保存。

7.5 气相色谱-质谱分析方法

7.5.1 分析条件

可根据仪器设备不同,选择最佳分析条件。气相色谱分析参考条件如下:

- a) 毛细管色谱柱:DB-5MS,30 m×0.25 mm×0.25 μm,或相当者;
- b) 进样口温度:250℃;
- c) 升温程序:初始温度 60℃,保持 1 min,以 15℃/min 升至 220℃后,再以 25℃/min 升至 260℃,保持 2 min,再以 10℃/min 升至 280℃,保持 1 min;
- d) 载气:氮气(纯度≥99.999%),流量为 1.0 mL/min;
- e) 进样量:1 μL;
- f) 进样方式:不分流进样;
- g) 质谱接口温度:280℃;
- h) 电离方式:电子轰击离子化(EI);
- i) 电离能量:70 eV;
- j) 扫描监测范围:35 amu~350 amu,质谱监测离子见附录 C 的表 C.1;
- k) 溶剂延迟:4.5 min。

7.5.2 定性分析

混合标准工作溶液(5.9)与样品溶液(7.4)分别注入气相色谱仪,按照 7.5.1 的条件进行分析。通过比较试样溶液和标准溶液的保留时间和质谱离子丰度进行定性分析。

注:采用上述分析条件时,芳香胺标准物质的 GC-MS 分析总离子流色谱图见附录 D 的图 D.1。

样品经 7.3 还原法处理后检出苯胺和/或 1,4-苯二胺,样品应按附录 B 检测可能存在的 4-氨基偶氮苯。

检测出其他芳香胺时,应进一步采用高效液相色谱法(见 7.6)进行定性确认和定量分析。

7.6 高效液相色谱分析方法

7.6.1 分析条件

可根据仪器设备不同,选择最佳分析条件。高效液相色谱分析参考条件如下:

- a) 液相色谱柱:C₁₈,150 mm×4.6 mm×5 μm,或相当者;
- b) 流量:1.0 mL/min;
- c) 进样量:10 μL;
- d) 检测器:二极管阵列检测器(DAD);

- e) 检测波长:240 nm、280 nm、305 nm,见表C.1;
 e) 流动相A:甲醇;流动相B: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;
 f) 洗脱程序:起始时用15%流动相A和85%流动相B,然后在38 min内成线性变为80%流动相A和20%的流动相B,保持5 min;
 g) 柱温:40℃。

分别移取芳香胺标准工作溶液(5.8)与样品溶液注入液相色谱仪,按照7.6.1的条件分析,外标法定量。

注:采用上述分析条件时,芳香胺标准溶液的HPLC-DAD分析色谱图见附录D的图D.2。

7.6.2 定性定量分析

芳香胺标准工作溶液(5.8)与样品溶液(7.4)分别注入色谱仪,按照7.6.1条件进行分析。通过比较试样和标准溶液的保留时间和光谱图进行定性确认分析。

确认样品中检出芳香胺后,根据芳香胺标准工作溶液(5.8)和样品测试溶液中的芳香胺的峰面积值,外标法定量。混合标准工作溶液和样品溶液中芳香胺的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

8 加标回收试验

按7.3、7.4、7.6进行分析,不加样品,吸取1 mL合适浓度的芳香胺标准溶液置于反应器(6.6)中,加入17 mL70℃柠檬酸缓冲溶液,密闭振摇,将反应器(6.6)放在(70±2)℃水浴中恒温30 min。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

试样中分解出芳香胺*i*的含量按式(1)计算。

$$X_i = \frac{A_i \times c_s \times V \times f}{A_s \times m} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X_i —— 试样中芳香胺*i*的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 A_i —— 试样中芳香胺*i*的色谱峰面积;
 A_s —— 标准工作溶液中芳香胺*i*的色谱峰面积;
 c_s —— 标准工作溶液芳香胺*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 —— 稀释倍数;
 m —— 试样质量,单位为克(g)。

9.2 结果表示

取两次测定结果的算术平均值作为检测结果,计算结果按照GB/T 8170修约到小数点后一位。低于定量限(见10.1)时,检测结果为“未检出”。

10 定量限、精密度和回收率

10.1 定量限

本方法的定量限为 5 mg/kg。

10.2 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按照相同的测试方法,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 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。

10.3 回收率

芳香胺的回收率符合下列规定:

- 表 A.1 中编号 1~4、6、8~16、19、20 号芳香胺的回收率应大于 70%;
- 表 A.1 中编号 7 号芳香胺的回收率应大于 20%;
- 表 A.1 中编号 17 和 18 号芳香胺的回收率应大于 50%;
- 表 A.1 中编号 5、23 和 24 号芳香胺见表 A.1 的注。

11 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 样品的名称和来源;
- b) 本文件编号和年代号;
- c) 检测日期;
- d) 测定方法的说明(当客户有此要求时);
- e) 试样采用的萃取方式;
- f) 使用仪器的名称和类型;
- g) 各芳香胺的名称和检出量;
- h) 任何偏离本文件的细节或异常情况;
- i) 其他需要说明的事项。

附录 A
(规范性)
致癌芳香胺的化学名称和 CAS 登录号

致癌芳香胺的化学名称和 CAS 登录号见表 A.1。

表 A.1 致癌芳香胺的化学名称和 CAS 登录号

序号	中英文化学名称	CAS 登录号
1	4-氨基联苯(4-Aminobiphenyl)	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
5	邻氨基偶氮甲苯(<i>o</i> -Aminoazotoluene)	97-56-3
6	对氯苯胺(<i>p</i> -Chloroaniline)	106-47-8
7	2,4-二氨基苯甲醚(2,4-Diaminoanisole)	615-05-4
8	4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-Diaminodiphenylmethane)	101-77-9
9	3,3'-二氯联苯胺(3,3'-Dichlorobenzidine)	91-94-1
10	3,3'-二甲氧基联苯胺(3,3'-Dimethoxybenzidine)	119-90-4
11	3,3'-二甲基联苯胺(3,3'-Dimethylbenzidine)	119-93-7
12	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 (3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane)	838-88-0
13	2-甲氧基-5-甲基苯胺(<i>p</i> -Cresidine)	120-71-8
14	4,4'-亚甲基二-(2-氯苯胺)[4,4'-Methylene-bis-(2-Chloro-aniline)]	101-14-4
15	4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-Oxydianiline)	101-80-4
16	4,4'-二氨基二苯硫醚(4,4'-Thiodianiline)	139-65-1
17	邻甲苯胺(<i>o</i> -Toluidine)	95-53-4
18	2,4-二氨基甲苯(2,4-Diaminotoluene)	95-80-7
19	2,4,5-三甲基苯胺(2,4,5-Trimethylaniline)	137-17-7
20	邻氨基苯甲醚/2-甲氧基苯胺 (<i>o</i> -Anisidine/2-Methoxyaniline)	90-04-0
21	2,4-二甲基苯胺(2,4-Xylydine)	95-68-1
22	2,6-二甲基苯胺(2,6-Xylydine)	87-62-7
23	5-硝基-邻甲苯胺(5-Nitro- <i>o</i> -toluidine)	99-55-8
24	4-氨基偶氮苯(4-Aminoazobenzene)	60-09-3

注：经本文件的方法处理后，邻氨基偶氮甲苯、5-硝基-邻甲苯胺还原为邻甲苯胺和2,4-二氨基甲苯，4-氨基偶氮苯分解为苯胺(CAS登录号62-53-3)和/或1,4-苯二胺(CAS登录号106-50-3)。

附 录 B
(规范性)
4-氨基偶氮苯的测试方法

B.1 试剂

- B.1.1 叔丁基甲醚:分析纯。
- B.1.2 氯化钠:分析纯。
- B.1.3 氢氧化钠溶液(20 g/L)。

B.2 样品前处理

B.2.1 样品制备

按照 7.1 进行样品制备。

B.2.2 染料萃取处理

按照 7.2 进行染料萃取处理。

B.2.3 还原

向萃取液(7.2)中加入 9 mL 的氢氧化钠溶液(B.1.3),再加入 1 mL 连二亚硫酸钠溶液(5.5),封闭振荡,置于 (40 ± 2) °C 水浴中保温 30 min。取出反应瓶,快速冷却至室温。

B.2.4 液-液萃取

向还原后的溶液(B.2.3)中加入 10 mL 带有内标的叔丁基甲醚溶液,再加入 7 g 氯化钠,密封反应器,在振荡器上振荡 45 min 后,取上层清亮样品液,立即进样分析。

注:样品溶液不能在 8h 内进样分析,置于-18 °C 冷冻保存。

B.3 仪器分析

- B.3.1 按照 7.5 进行气相色谱-质谱分析。
- B.3.2 按照 7.6 进行高效液相色谱分析。

附录 C

(资料性)

芳香胺 GC-MS 分析参数和 HPLC-DAD 分析参数

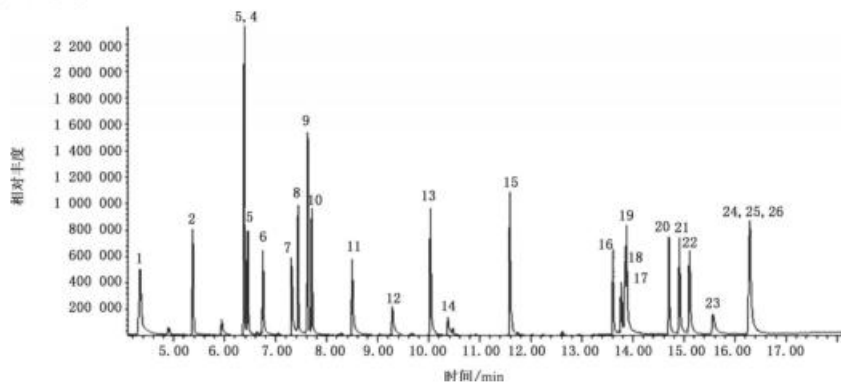
芳香胺 GC-MS 分析参数和 HPLC-DAD 分析参数见表 C.1。

表 C.1 芳香胺 GC-MS 分析参数和 HPLC-DAD 分析参数

序号	芳香胺名称	GC-MS 分析参数			HPLC-DAD 分析参数	
		保留时间 min	质谱定量离子 (<i>m/z</i>)	质谱定性离子 (<i>m/z</i>)	保留时间 min	检测波长 nm
1	苯胺	4.341	93	66, 52	7.343	240
2	邻甲苯胺	5.374	106	77, 107	14.187	240
3	2,6-二甲基苯胺	6.385	121	106, 120	22.187	240
4	2,4-二甲基苯胺	6.385	121	106, 120	22.865	240
5	邻氨基苯甲醚	6.452	123	108, 80	8.168	240
6	对氯苯胺	6.749	127	92, 129	18.076	240
7	1,4-苯二胺	7.386	108	93, 80	—	—
8	2-甲氧基-5-甲基苯胺	7.440	137	122, 94	21.674	240
9	2,4,5-三甲苯胺	7.633	135	120, 134	31.251	240
10	4-氯邻甲苯胺	7.707	141	106, 143	26.896	240
11	2,4-二氨基甲苯	8.498	121	104, 122	4.987	240
12	2,4-二氨基苯甲醚	9.284	138	123, 95	4.538	240
13	2-萘胺	10.034	143	115, 144	24.237	240
14	5-硝基-邻甲苯胺	10.370	152	77, 106	19.896	240
15	4-氨基联苯	11.588	169	168, 141	32.564	280
16	4-氨基偶氮苯	13.611	197	92, 120	29.567	240
17	4,4'-二氨基二苯醚	13.770	200	171, 108	13.876	240
18	联苯胺	13.843	184	92, 185	12.357	280
19	4,4'-二氨基二苯甲烷	13.879	198	182, 197	17.295	240
20	邻氨基偶氮甲苯	14.709	106	225, 134	36.231	240
21	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	14.917	226	211, 225	28.095	240
22	3,3'-二甲基联苯胺	15.115	212	180, 211	20.976	280
23	4,4'-二氨基二苯硫醚	15.565	216	184, 215	21.342	240
24	3,3'-二氯联苯胺	16.280	252	154, 254	33.457	280
25	4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)	16.298	266	231, 252	34.547	240
26	3,3'-二甲氧基联苯胺	16.284	244	229, 201	20.043	305

附录 D
(资料性)
芳香胺混合标准溶液分析色谱图

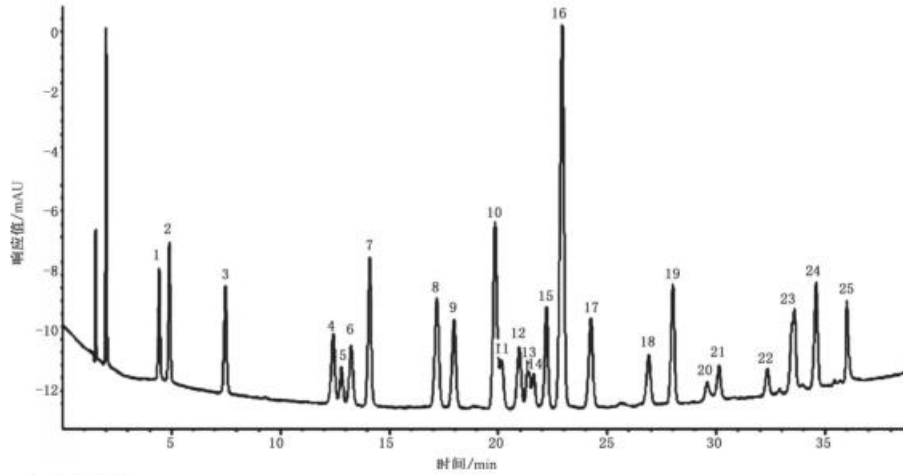
芳香胺混合标准溶液 GC-MS 分析总离子流色谱图见图 D.1, 芳香胺混合标准溶液 HPLC-DAD 分析总离子流色谱图见图 D.2。



标引序号说明:

- | | |
|-------------------|-----------------------------|
| 1 — 苯胺; | 14 — 5-硝基-邻甲苯胺; |
| 2 — 邻甲苯胺; | 15 — 4-氨基联苯; |
| 3 — 2,4-二甲基苯胺; | 16 — 4-氨基偶氮苯; |
| 4 — 2,6-二甲基苯胺; | 17 — 4,4'-二氨基二苯醚; |
| 5 — 邻氨基苯甲醛; | 18 — 联苯胺; |
| 6 — 对氯苯胺; | 19 — 4,4'-二氨基二苯甲烷; |
| 7 — 1,4-苯二胺; | 20 — 邻氨基偶氮甲苯; |
| 8 — 2-甲氧基-5-甲基苯胺; | 21 — 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷; |
| 9 — 2,4,5-三甲基苯胺; | 22 — 3,3'-二甲基联苯胺; |
| 10 — 4-氯邻甲苯胺; | 23 — 4,4'-二氨基二苯砜醚; |
| 11 — 2,4-二氨基甲苯; | 24 — 3,3'-二氯联苯胺; |
| 12 — 2,4-二氨基苯甲醛; | 25 — 4,4'-亚甲基二-(2-氯苯胺); |
| 13 — 2-萘胺; | 26 — 3,3'-二甲氧基联苯胺。 |

图 D.1 芳香胺混合标准溶液 GC-MS 分析总离子流色谱图



标引序号说明:

- | | |
|---------------------|------------------------------|
| 1 —— 2,4-二氨基苯甲醛; | 14 —— 2-甲氧基-5-甲基苯胺; |
| 2 —— 2,4-二氨基甲苯; | 15 —— 2,6-二甲苯胺; |
| 3 —— 苯胺; | 16 —— 2,4-二甲苯胺; |
| 4 —— 联苯胺; | 17 —— 2-萘胺; |
| 5 —— 4,4'-二氨基二苯醚; | 18 —— 4-氯邻甲苯胺; |
| 6 —— 邻氨基苯甲醛; | 19 —— 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷; |
| 7 —— 邻甲苯胺; | 20 —— 4-氨基偶氮苯; |
| 8 —— 4,4'-二氨基二苯甲烷; | 21 —— 2,4,5-三甲基苯胺; |
| 9 —— 对氯苯胺; | 22 —— 4-氨基联苯; |
| 10 —— 5-硝基-邻甲苯胺; | 23 —— 3,3'-二氯联苯胺; |
| 11 —— 3,3'-二甲氧基联苯胺; | 24 —— 4,4'-亚甲基二-(2-氯苯胺); |
| 12 —— 3,3'-二甲基联苯胺; | 25 —— 邻氨基偶氮甲苯。 |
| 13 —— 4,4'-二氨基二苯硫醚; | |

图 D.2 芳香胺混合标准溶液 HPLC-DAD 分析色谱图