



中华人民共和国国家标准

GB/T 30399—2013

皮革和毛皮 化学试验 致癌染料的测定

Leather and fur—Chemical tests—
Determination of carcinogenic dyestuffs

2013-12-31 发布

2014-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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：中华人民共和国福建出入境检验检疫局、国家皮革质量监督检验中心(浙江)、中国皮革和制鞋工业研究院、国家鞋类检测中心。

本标准主要起草人：陈学灿、毛树禄、陈洪波、赵立国、王玲霞、王晓霞、尹洪雷。

皮革和毛皮 化学试验

致癌染料的测定

1 范围

本标准规定了染色皮革、毛皮产品中 9 种致癌染料及能裂解释放有害芳香胺的分散黄 23、分散橙 149 染料的测定方法。

本标准适用于染色皮革、毛皮产品。

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

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 2716 皮革 化学试验样品的准备

3 原理

样品经甲醇超声波提取、滤膜过滤后,采用具有二极管阵列检测器的高效液相色谱(HPLC-DAD)或高效液相色谱-质谱/质谱联用仪(HPLC-MS/MS)测定和确证,外标法定量。

4 试剂

除非另有说明,在分析中所用试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 规定的二级水。

4.1 乙腈,HPLC 级。

4.2 甲醇,HPLC 级。

4.3 乙酸,HPLC 级。

4.4 5%氨水(质量分数)。

4.5 磷酸二氢四丁基铵溶液,0.002 5 mol/L,用 5%氨水(4.4)调节 pH 至 7.5。

4.6 乙酸铵溶液,0.005 mol/L,用乙酸(4.3)调节 pH 至 6.0。

4.7 单组分(附录 A)标准储备溶液,200 mg/L 甲醇溶液。

4.8 混合标准溶液,分别移取一定体积的 11 种致癌染料的标准储备溶液(4.7),置于同一个棕色容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀。混合标准溶液的浓度可根据实际需要配制。

5 仪器和装置

5.1 管状硬质玻璃提取器,50 mL,带旋盖(有聚四氟乙烯垫片)。

- 5.2 可控温超声波发生器,输出功率:420 W,频率:40 kHz,(70±2) °C。
- 5.3 分析天平,感量:0.1 mg。
- 5.4 一次性注射器,2 mL。
- 5.5 聚四氟乙烯薄膜过滤头,0.45 μm。
- 5.6 高效液相色谱仪:配有二极管阵列检测器(HPLC-DAD)。
- 5.7 高效液相色谱-质谱/质谱联用仪:配有电喷雾离子源(HPLC-MS/MS)。

6 试样制备

6.1 取样

6.1.1 标准部位取样

- 6.1.1.1 皮革:按 QB/T 2706 的规定进行。
- 6.1.1.2 毛皮:按 QB/T 1267 的规定进行。

6.1.2 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,对于毛皮样品,取样过程应避免毛被损失,保持毛被完好,并在试验报告中详细记录取样情况。

6.2 试样的制备

- 6.2.1 皮革:按 QB/T 2716 的规定进行。
- 6.2.2 毛皮:按 QB/T 1272 的规定进行。
- 6.2.3 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。

7 试验步骤

7.1 样品前处理

称取剪碎的试样 1 g(精确至 0.01 g)置于玻璃提取器(5.1)中,加入 10.00 mL 甲醇(4.2),旋紧盖子,将提取器置于(70±2)°C 的超声波发生器(5.2)中处理 40 min,冷却至室温后,滤膜(5.5)过滤,作为测试液备用。

7.2 标准工作溶液的制备

将混合标准溶液(4.8)用甲醇配制一系列合适浓度的标准工作溶液。

7.3 HPLC-DAD 方法

7.3.1 HPLC-DAD 分析条件

由于测试结果与使用的仪器和条件有关,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:

- a) 色谱柱:ZORBAX Eclipse XDB,4.6 mm×250 mm×5 μm,或相当者;
- b) 流动相 A:0.002 5 mol/L 磷酸二氢四丁基铵溶液;流动相 B:乙腈;
- c) 柱温:50 °C;

- d) 流速:0.6 mL/min;
- e) 检测波长:200 nm~900 nm;
- f) 定量波长:380 nm,450 nm,500 nm,540 nm 和 590 nm;
- g) 进样量:20 μ L;
- h) 梯度洗脱程序:见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%	递变方式
0	20	80	线性
35	100	0	线性
40	100	0	线性
41	20	80	线性
45	20	80	线性

7.3.2 HPLC-DAD 测定

分别取测试液和标准工作液进行 HPLC-DAD 分析,通过比较试样和标样在规定的检测波长处色谱峰的保留时间以及光谱图进行定性,以外标法定量。

注:采用 7.3.1 分析条件,11 种染料色谱峰保留时间、色谱图和紫外线可见光谱图参见附录 A、附录 B 和附录 C。

7.4 HPLC-MS/MS 方法

7.4.1 HPLC-MS/MS 分析条件

由于测试结果与使用的仪器和条件有关,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:

- a) 色谱柱: Eclipse Plus C_{18} , 2.1 mm \times 100 mm \times 1.8 μ m, 或相当者;
- b) 流动相 A:0.005 mol/L 乙酸铵溶液(pH=6.0);流动相 B:乙腈;
- c) 柱温: 40 $^{\circ}$ C;
- d) 流速:0.2 mL/min;
- e) 进样量:2 μ L;
- f) 梯度洗脱程序:见表 2。
- g) 离子化模式:电喷雾电离正负离子模式;
- h) 质谱扫描方式:多反应监测;
- i) 分辨率:单位分辨率;
- j) 干燥气温度:325 $^{\circ}$ C;
- k) 干燥气流量:10 L/min;
- l) 雾化气压力: 2.7×10^5 Pa(40 psi);
- m) 其他质谱条件参见附录 D。

表 2 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%	递变方式
0	20	80	线性
0.5	20	80	线性
11.0	80	20	线性
13.0	80	20	线性
13.1	20	80	线性
20.0	20	80	线性

7.4.2 HPLC-MS/MS 测定

分别取测试液和标准工作液进行 HPLC-MS/MS 分析,通过选择两级质谱的特定离子对比较试样和标样色谱峰的保留时间进行定性,以外标法定量。

注:采用上述分析条件,11 种染料多反应监测(MRM)色谱图参见附录 E。

8 结果计算

测定结果以各种致癌染料的检测结果分别表示,以公式(1)计算结果:

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

式中:

x_i ——试样中致癌染料 i 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_i ——试样萃取液中致癌染料 i 的峰面积(或峰高);

c_{is} ——标准工作溶液中致癌染料 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;

A_{is} ——标准工作溶液中致癌染料 i 的峰面积(或峰高);

m ——试样量,单位为克(g)。

计算结果保留到小数点后一位。

9 方法的测定低限和精密度

9.1 测定低限

HPLC-DAD 法的测定低限为 10.0 mg/kg;HPLC-MS/MS 法的测定低限为 0.5 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偏差不大于 10 %。

10 试验报告

试验报告应包含以下内容：

- a) 标准编号；
- b) 样品名称、编号、类型、厂家(或商标)；
- c) 试验中出现的异常现象；
- d) 试验结果；
- e) 任何偏离本标准的细节；
- f) 试验人员、日期。

附 录 A
(资料性附录)

11 种致癌染料的 HPLC-DAD 检测波长及保留时间

表 A.1 11 种致癌染料的 HPLC-DAD 检测波长及保留时间

序号	染料名称	化学文摘编号(CASNo.)	保留时间 min	DAD 检测波长 nm
1	酸性红 26	3761-53-3	19.294	510
2	碱性红 9	569-61-9	8.938	510
3	碱性紫 14	632-99-5	9.787	510
4	直接黑 38	1937-37-7	21.490	510
5	直接红 28	573-58-0	19.813	510
6	直接蓝 6	2602-46-2	19.936	510
7	分散橙 11	82-28-0	26.936	510
8	分散黄 3	2832-40-8	15.166	510
9	分散蓝 1	2175-45-8	26.193	510
10	分散黄 23	6250-23-3	33.811	510
11	分散橙 149	85136-74-9	37.070	410

附录 B
(资料性附录)

不同检测波长下致癌染料标样的 HPLC-DAD 色谱图

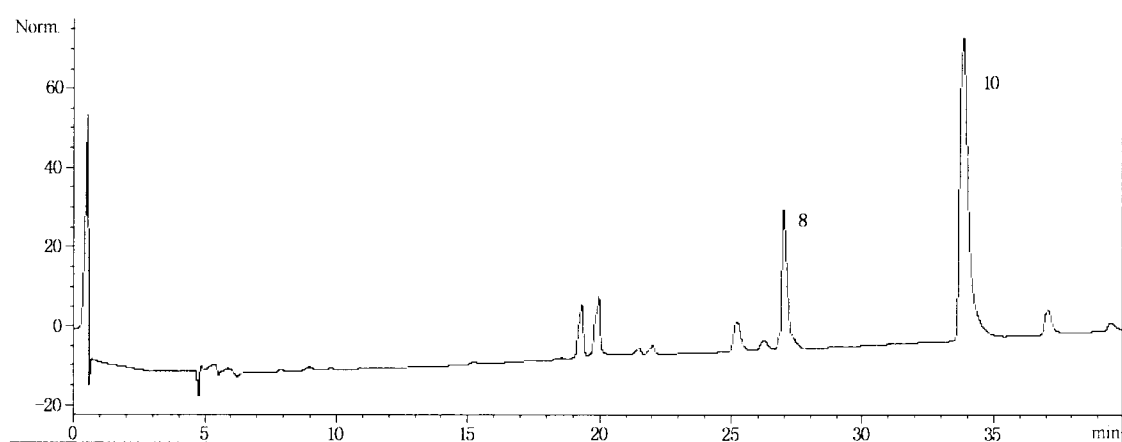


图 B.1 11 种致癌染料的 HPLC-DAD 色谱图(380 nm)

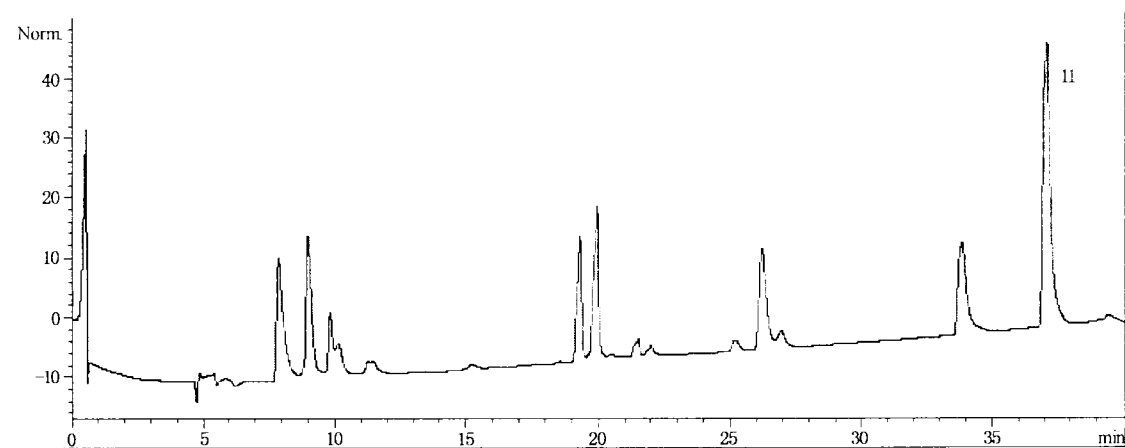


图 B.2 11 种致癌染料的 HPLC-DAD 色谱图(450 nm)

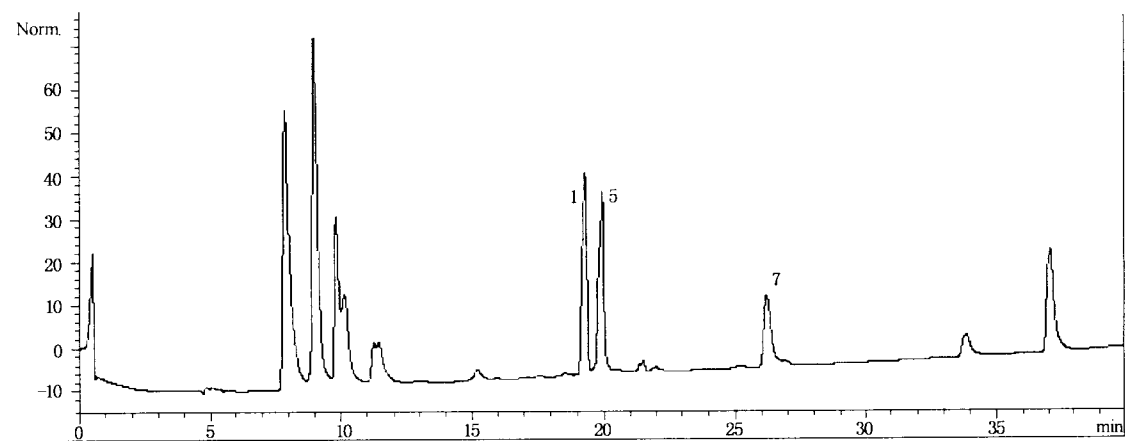


图 B.3 11 种致癌染料的 HPLC-DAD 色谱图(500 nm)

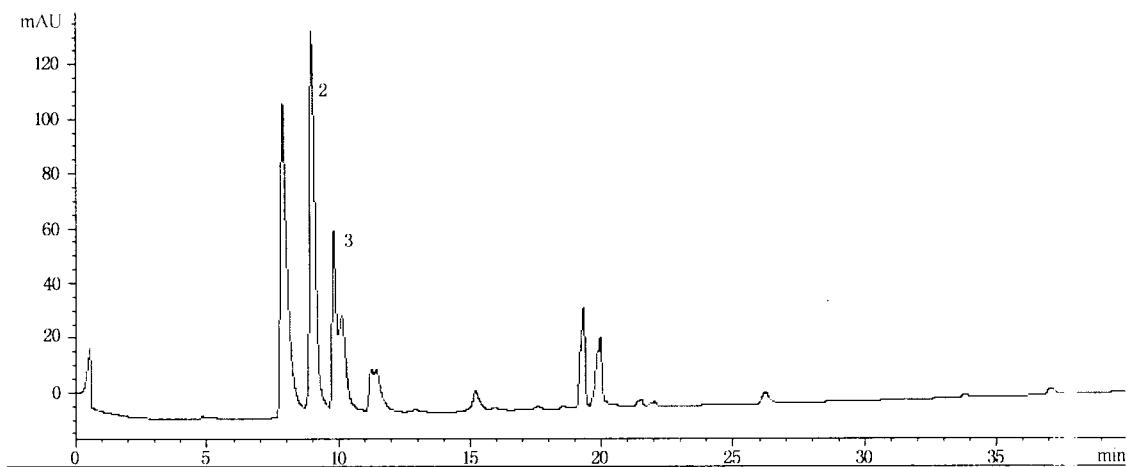


图 B.4 11种致癌染料的 HPLC-DAD 色谱图(540 nm)

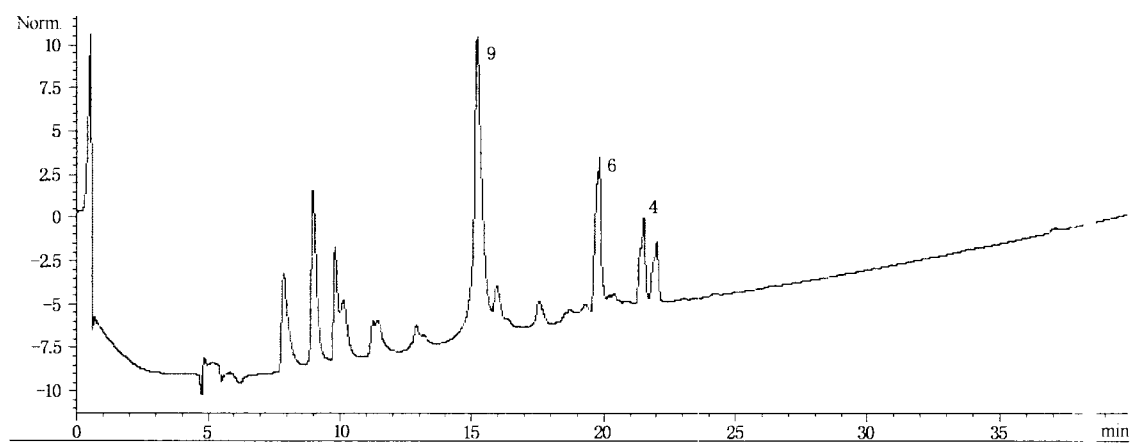


图 B.5 11种致癌染料的 HPLC-DAD 色谱图(590 nm)

附录 C
(资料性附录)

11 种致癌染料标样的 HPLC-DAD 光谱图

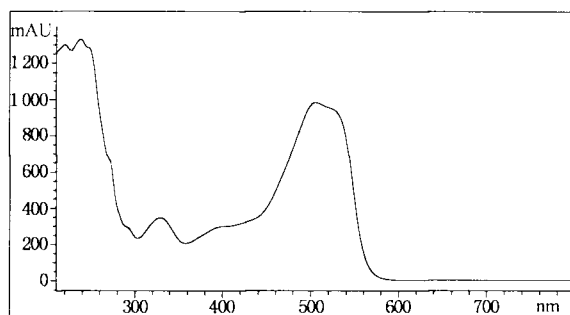


图 C.1 酸性红 26 光谱图

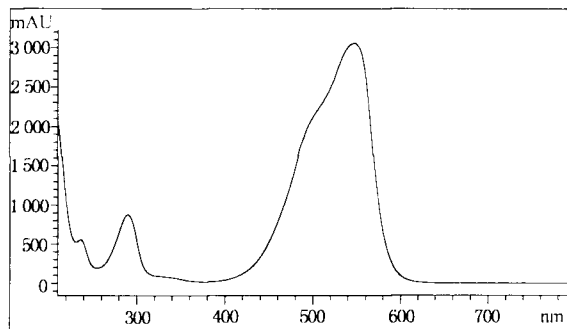


图 C.2 碱性红 9 光谱图

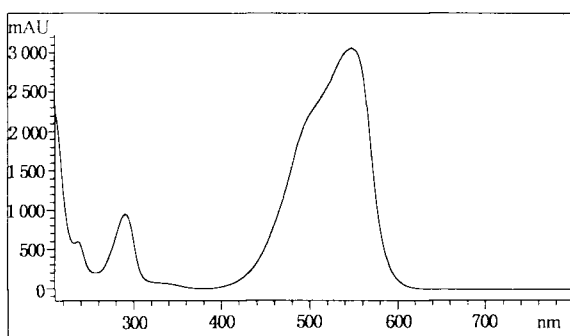


图 C.3 碱性紫 14 光谱图

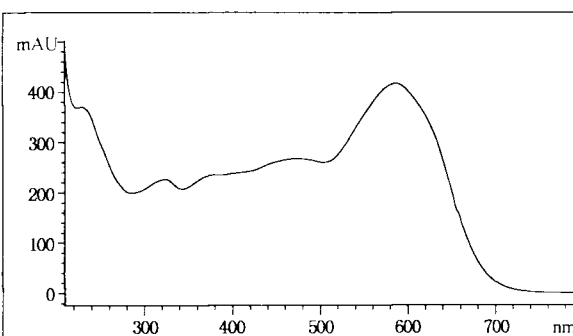


图 C.4 直接黑 38 光谱图

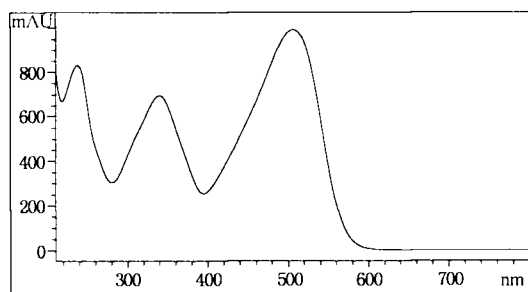


图 C.5 直接红 28 光谱图

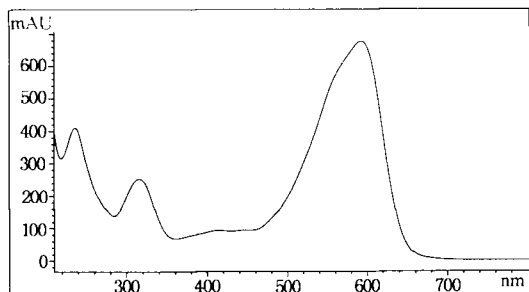


图 C.6 直接蓝 6 光谱图

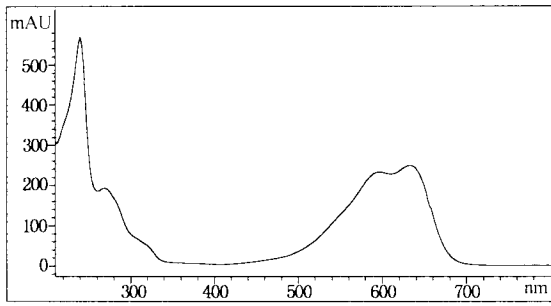


图 C.7 分散橙 11 光谱图

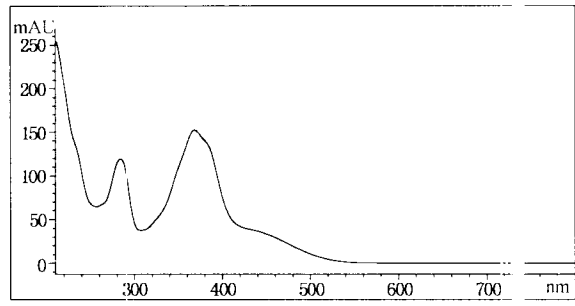


图 C.8 分散黄 3 光谱图

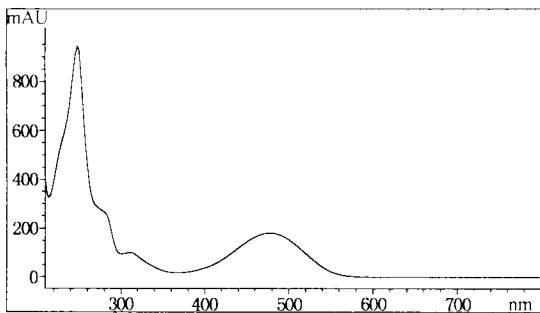


图 C.9 分散蓝 1 光谱图

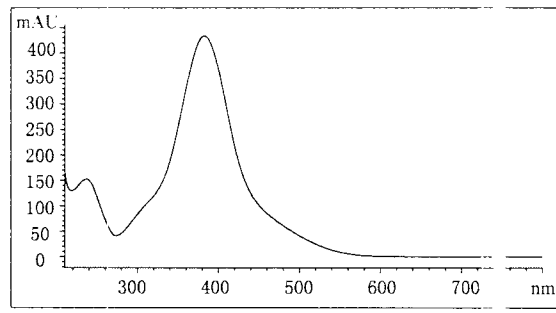


图 C.10 分散黄 23 光谱图

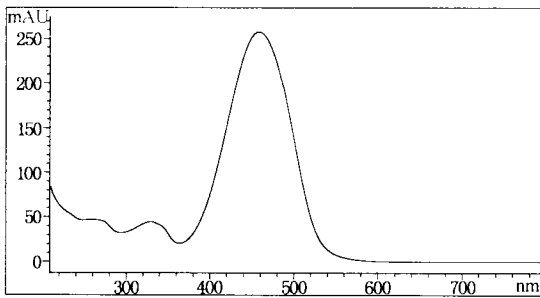


图 C.11 分散橙 149 光谱图

附 录 D
(资料性附录)

11 种致癌染料参考质谱参数

表 D.1 11 种致癌染料的主要参考质谱参数

染料名称	保留时间 min	监测离子对 m/z	出口电压 V	碰撞能量 eV	监测模式
直接蓝 6	1.117	420/248.4*	135	18	ESI ⁻
		420/184.4	135	20	ESI ⁻
酸性红 26	3.530	434.3/193.3*	155	35	ESI ⁻
		434.3/354	155	25	ESI ⁻
碱性红 9	7.731	288.2/195.2*	145	35	ESI ⁻
		288.2/168.1	145	44	ESI ⁻
直接红 28	8.27	324.5/152*	135	14	ESI ⁻
		324.5/415	135	12	ESI ⁻
碱性紫 14	8.669	302.2/209.1*	135	35	ESI ⁻
		302.2/196.1	135	46	ESI ⁻
分散蓝 1	8.757	269/107*	135	40	ESI ⁻
		269/252.9	135	35	ESI ⁻
直接黑 38	9.494	735/672.4*	135	35	ESI ⁻
		735/355.6	135	35	ESI ⁻
分散黄 3	13.101	270/150.1*	135	15	ESI ⁻
		270/107	135	17	ESI ⁻
分散橙 11	13.291	238.1/165*	140	35	ESI ⁻
		238.1/223	140	38	ESI ⁻
分散黄 23	16.624	300.6/195.4*	140	33	ESI ⁻
		300.6/166.4	140	33	ESI ⁻
分散橙 149	17.541	456.4/265.7*	120	35	ESI ⁻
		456.4/195.9	120	46	ESI ⁻

注：带*的离子为定量离子；对于不同质谱仪器，仪器参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

附录 E
(资料性附录)

11种致癌染料多反应监测(MRM)色谱图

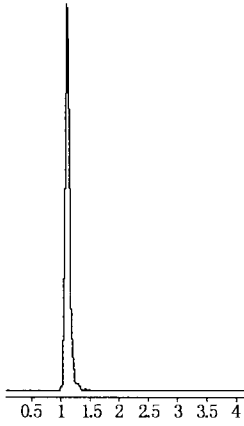


图 E.1 直接蓝 6
(420/184.4)

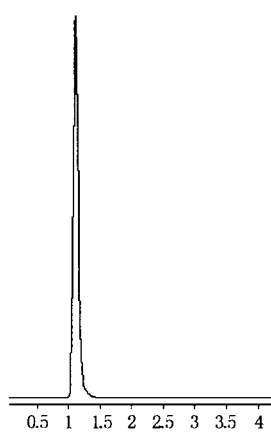


图 E.2 直接蓝 6
(420/248.4)

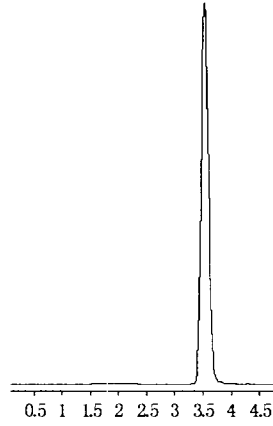


图 E.3 酸性红 26
(434.3/193.3)

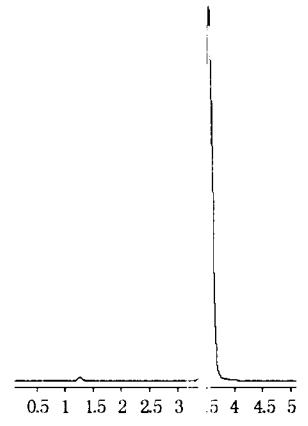


图 E.4 酸性红 26
(434.3/314)

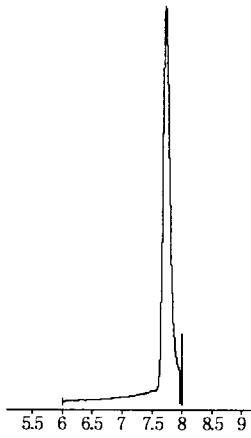


图 E.5 碱性红 9
(288.2/168.1)

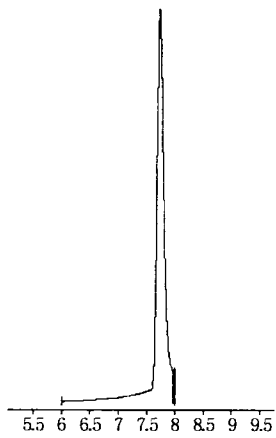


图 E.6 碱性红 9
(288.2/195.2)

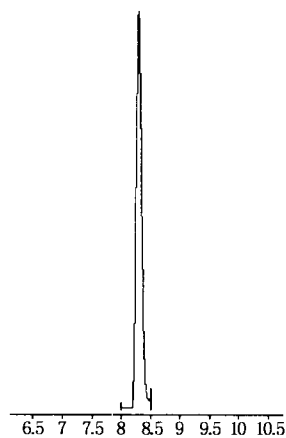


图 E.7 直接红 28
(324.5/152)

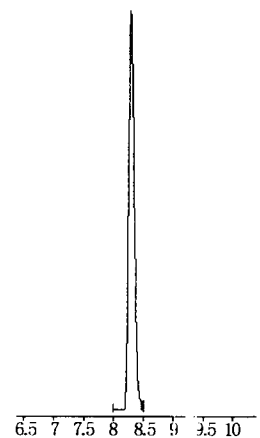


图 E.8 直接红 28
(324.5/415)

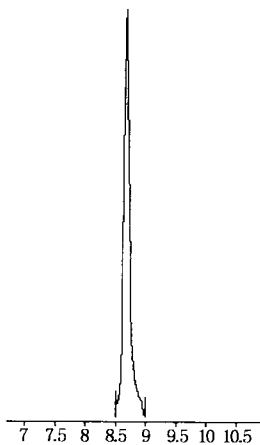


图 E.9 碱性紫 14
(302.2/196.1)

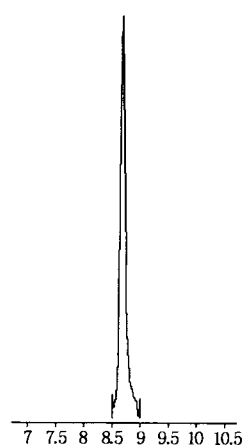


图 E.10 碱性紫 14
(302.2/209.1)

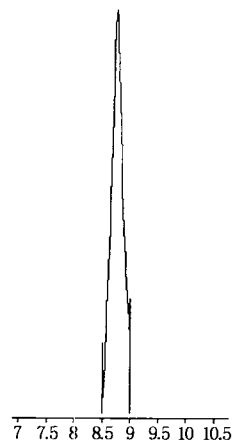


图 E.11 分散蓝 1
(269/107)

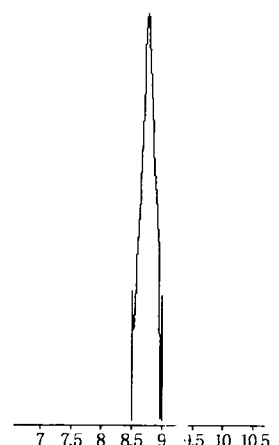


图 E.12 分散蓝 1
(269/252.3)

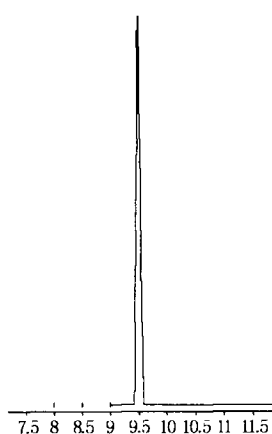


图 E.13 直接黑 38
(735/355.9)

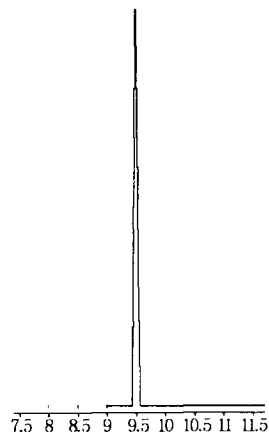


图 E.14 直接黑 38
(735/672.4)

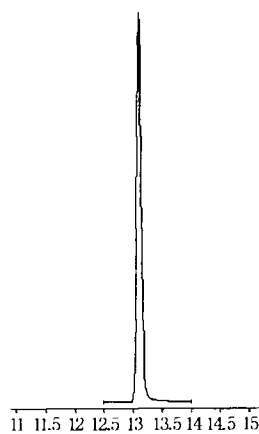


图 E.15 分散黄 3
(270/107)

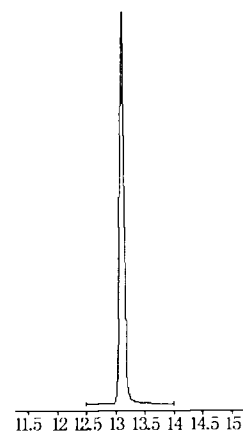


图 E.16 分散黄 3
(270/150.1)

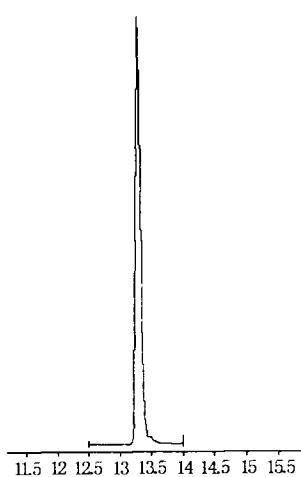


图 E.17 分散橙 11
(238.1/165)

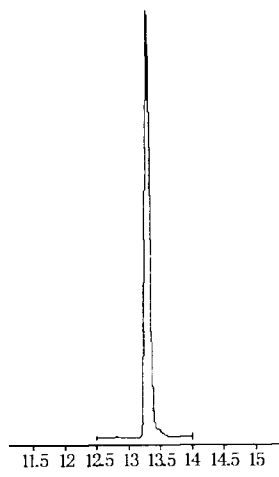


图 E.18 分散橙 11
(238.1/223)

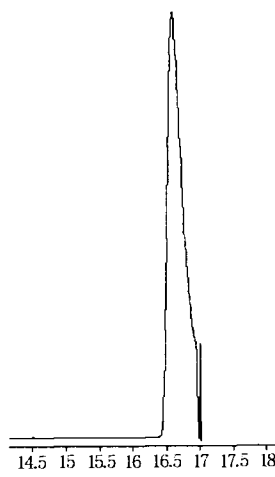


图 E.19 分散黄 23
(300.6/166.4)

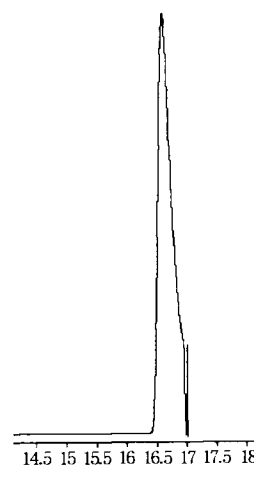


图 E.20 分散黄 23
(300.6/195.4)

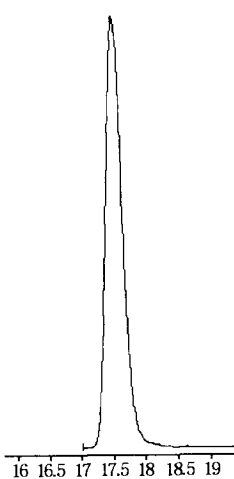


图 E.21 分散橙 149
(456.4/148.9)

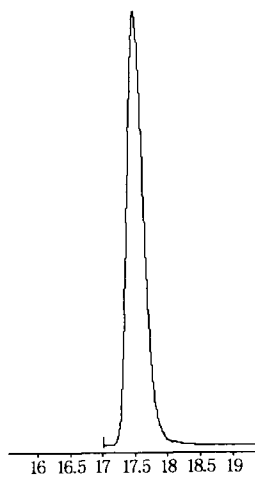


图 E.22 分散橙 149
(456.4/265.7)

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
皮 革 和 毛 皮 化 学 试 验
致 癌 染 料 的 测 定
GB/T 30399—2013

*

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(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 28 千字
2014年3月第一版 2014年3月第一次印刷

*

书号: 155066·1-48611 定价 27.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 30399-2013