

ICS 59.080.01

W 04



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

纺织品 禁限用染料的测定 液相色谱-高分辨质谱法

Textiles—Determination of prohibited or restricted dyestuffs—

Liquid chromatography-high resolution mass spectrometry method

(征求意见稿)

××-××-××发布

××-××-××实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

发布

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。

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。

本文件由中国纺织工业联合会提出。

本文件由全国纺织品标准化技术委员会（SAC/TC 209）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

纺织品 禁限用染料的测定 液相色谱-高分辨质谱法

警示：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，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了采用液相色谱-高分辨质谱法（LC-HRMS）测定纺织品中 53 种禁限用染料的试验方法。

本文件适用于经印染加工的纺织产品。

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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

以吡啶-水溶液为提取溶剂对试样进行加热提取，取上清液稀释后，经滤膜过滤，用液相色谱-高分辨质谱（LC-HRMS）测定，外标法定量。

5 试剂和材料

除另有说明外，所用试剂均为分析纯。水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

5.1 乙腈：色谱纯。

5.2 甲醇：色谱纯。

5.3 吡啶：优级纯。

5.4 乙酸铵：色谱纯。

5.5 甲酸：色谱纯。

5.6 乙酸铵水溶液（5 mmol/L）：称取 0.385 g 乙酸铵（5.4）用水溶解，转移至 1000 mL 容量瓶中，用水定容。

5.7 乙酸铵水溶液（5 mmol/L，含 0.01%甲酸）：称取 0.385 g 乙酸铵（5.4）用水溶解，加入 100 μ L 甲酸（5.5），转移至 1000 mL 容量瓶中，用水定容。

5.8 吡啶-水溶液（1+1，体积比）：等体积的吡啶（5.3）和水互溶，保存于棕色玻璃瓶中。

5.9 甲醇-水溶液（1+1，体积比）：等体积的甲醇（5.2）和水互溶。

5.10 吡啶-甲醇-水溶液（5+45+50，体积比）：量取 50 mL 吡啶（5.3）、450 mL 甲醇（5.2）、500 mL 水，混匀。

5.11 53 种染料标准品：见附录 A。

5.12 标准储备溶液:准确称取适量染料标准品,用附录 A 所列溶剂溶解配制成有效浓度为 100~200 mg/L 的标准储备溶液。在-18℃冰箱中避光保存条件下,标准储备溶液的有效期为 12 个月。

注:如使用前发现标准储备溶液有固体析出,在室温下静置或超声使其充分溶解。

5.13 混合标准中间溶液:准确移取适量标准储备溶液,用吡啶-甲醇-水溶液(5.10)配置成浓度为 2 mg/L 的混合标准中间溶液。在-18℃冰箱中避光保存条件下,混合标准中间溶液的有效期为 1 个月。

5.14 混合标准工作溶液:根据需要将混合标准中间溶液用吡啶-甲醇-水溶液(5.10)逐级稀释,配置成适当浓度的混合标准工作溶液。现用现配。

6 仪器和设备

6.1 液相色谱-高分辨质谱仪(LC-HRMS):带电喷雾离子源(ESI)。

6.2 水浴振荡器。

6.3 玻璃样品瓶:40 mL 带旋盖(有聚四氟乙烯垫片)。

6.4 电子天平:感量 0.01 g 和 0.1 mg。

6.5 微孔滤膜:0.22 μm,聚四氟乙烯。

7 分析步骤

7.1 试样的制备和提取

取代表性样品,剪成约 5 mm × 5 mm 的碎片,混匀。准确称取 1 g(精确至 0.01 g)样品于 40 mL 玻璃瓶(6.3)中,加入 20 mL 吡啶-水混合溶液(5.8),95℃水浴振荡(150 r/min)提取 60 min。提取完成后,冷却至室温,取上清液用甲醇-水混合溶液(5.9)稀释 10 倍,过 0.22 μm 微孔滤膜,待仪器进样。

7.2 仪器测定

7.2.1 仪器分析条件

由于测试结果与所使用的仪器和条件有关,因此不可能给出仪器分析的普遍参数,采用下列参数已被证明对测试是合适的。

7.2.1.1 液相色谱条件

- a) 色谱柱:CAPCELL PAK UG120 C₁₈¹⁾, 3 μm, 2.0 mm × 100 mm, 或相当者;
- b) 流动相:正离子模式:A 为 5 mmol/L 乙酸铵水溶液(含 0.01%甲酸)(5.7),B 为乙腈(5.1);负离子模式:A 为 5 mmol/L 乙酸铵水溶液(5.6),B 为乙腈(5.1)。正、负离子模式梯度洗脱程序相同,见表 1;
- c) 流速:0.25 mL/min;
- d) 进样体积:5 μL;
- e) 柱温:30℃。

表 1 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%	递变方式
0	90	10	—
5.00	10	90	线性
10.00	10	90	—

¹⁾ CAPCELL PAK UG120 C₁₈ 色谱柱是由日本资生堂公司提供的商品名。给出这一信息是为了方便本文件的使用者,并不表示对该产品的认可。如果其它等效产品具有相同的效果,则可使用这些等效产品。

10.10	90	10	线性
15.00	90	10	—

7.2.1.2 高分辨质谱条件

- a) 离子源：电喷雾离子源；
- b) 扫描模式：正、负离子模式，分别采集；
- c) 检测模式：一级全扫描（Full Scan）+ 二级数据依赖性扫描（DDA）或二级数据非依赖性扫描（DIA）；
- d) 其他质谱条件参见附录 B。

7.3 定性分析

在 7.2.1 色谱质谱条件下，各染料标准溶液的前体离子质量色谱图参见附录 C 中的图 C.1 和图 C.2，各染料化合物的前体离子和产物离子的理论质量数参见附录 B 中的表 B.1。当同时满足以下条件时，可判定样品中存在对应的禁限用染料：（1）样品溶液的色谱峰保留时间与染料标准工作溶液一致（容许偏差在±0.1 min 以内）；（2）样品溶液中检出化合物的诊断离子包含其前体离子和至少一个产物离子，且质量准确度≤5 ppm（当质荷比小于 200 时，质量准确度<1 mDa）；（3）样品溶液中检出化合物的色谱峰的 S/N≥3（如果不存在噪音，则色谱峰内至少包含 5 个连续扫描）。

7.4 定量分析

7.4.1 校准曲线

根据检测需要，使用标准工作溶液分别进样，以标准工作溶液质量浓度为横坐标，以染料定量用前体离子的质量色谱图峰面积为纵坐标，绘制校准曲线。

7.4.2 试液测定

使用试液分别进样，获得定量用前体离子的质量色谱图峰面积。根据校准曲线计算被测试样中各染料的含量，待测样液中染料的响应值应在仪器检测的定量测定线性范围之内，超过线性范围时应根据测定浓度进行适当倍数稀释后再进行分析。

7.5 空白试验

随同试样做空白试验。

8 结果计算

试样中禁限用染料含量按式（1）计算。计算结果需扣除空白值。

$$X = \frac{c \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X —— 试样中禁限用染料的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
 c —— 从校准曲线得到的染料的浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
 V —— 试样定容体积，单位为毫升（mL）；
 m —— 最终试液所代表的试样质量，单位为克（g）。

9 定量限、回收率和精密度

9.1 定量限

本方法的定量限范围为 0.01~10 mg/kg，各化合物具体值参见附录 D。

9.2 回收率

参见附录 E。

9.3 精密度

在 95%的置信水平下，在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测定方法，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应不大于这两个测定值的算术平均值的 15%。

10 试验报告

试验报告至少应给出下述内容：

- a) 本文件的编号；
- b) 样品来源及描述
- c) 采用的仪器和方法；
- d) 测试结果；
- e) 任何偏离本文件的细节；
- f) 试验日期。

附录 A
(规范性)
53 种禁限用染料

表 A.1 53 种染料化合物相关信息

序号	染料名称		染料索引号 (C.I. No.)	化学文摘号 (CAS No.)	分子式	标准品 纯度	溶剂
	中文名称	英文名称					
1	酸性红 26	Acid Red 26	16150	3761-53-3	$C_{18}H_{14}N_2O_7S_2 \cdot 2Na$	70.0%	甲醇
2	酸性红 114	Acid Red 114	23635	6459-94-5	$C_{37}H_{28}N_4O_{10}S_3 \cdot 2Na$		甲醇
3	酸性紫 49	Acid Violet 49		1694-09-3	$C_{39}H_{40}N_3O_6S_2 \cdot Na$	90.5%	甲醇
4	碱性蓝 26	Basic Blue 26		2580-56-5	$C_{33}H_{31}N_3 \cdot HCl$	73.0%	甲醇
5	碱性绿 4	Basic Green 4		569-64-2	$C_{23}H_{24}N_2 \cdot HCl$	94.0%	甲醇
6	碱性红 9	Basic Red 9	42500	569-61-9	$C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$	94.5%	甲醇
7	碱性紫 1	Basic Violet 1		8004-87-3	$C_{24}H_{27}N_3 \cdot HCl$	80.0%	甲醇
8	碱性紫 3	Basic Violet 3		548-62-9	$C_{25}H_{29}N_3 \cdot HCl$	87.4%	甲醇
9	碱性紫 14	Basic Violet 14	42510	632-99-5	$C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$	30.0%	甲醇
10	碱性黄 2/ 溶剂黄 34	Basic Yellow 2 / Solvent Yellow 34		492-80-8	$C_{17}H_{21}N_3$	98.3%	甲醇
11	直接黑 38	Direct Black 38	30235	1937-37-7	$C_{34}H_{25}N_9O_7S_2 \cdot 2Na$	52.0%	甲醇
12	直接蓝 6	Direct Blue 6	22610	2602-46-2	$C_{32}H_{20}N_6O_{14}S_4 \cdot 4Na$	/	甲醇
13	直接蓝 15	Direct Blue 15		2429-74-5	$C_{34}H_{24}N_6O_{16}S_4 \cdot 4Na$	44.0%	甲醇
14	直接棕 95	Direct Brown 95		16071-86-6	$C_{31}H_{18}CuN_6O_9S \cdot 2Na$	80.5%	甲醇
15	直接红 28	Direct Red 28	22120	573-58-0	$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2 \cdot 2Na$	97.0%	甲醇
16	分散蓝 1	Disperse Blue 1	64500	2475-45-8	$C_{14}H_{12}N_4O_2$	82.8%	甲醇
17	分散蓝 3	Disperse Blue 3	61505	2475-46-9	$C_{17}H_{16}N_2O_3$	20.0%	吡啶:水 =1:1
18	分散蓝 7	Disperse Blue 7	62500	3179-90-6	$C_{18}H_{18}N_2O_6$	78.0%	甲醇
19	分散蓝 26	Disperse Blue 26	63305	3860-23-7	$C_{16}H_{14}N_2O_4$	100.0%	甲醇
20	分散蓝 35	Disperse Blue 35		56524-77-7	$C_{15}H_{12}N_2O_4$	99.0%	吡啶:水 =1:1
21				56524-76-6	$C_{16}H_{14}N_2O_4$		
22	分散蓝 102	Disperse Blue 102	11945	69766-79-6	$C_{15}H_{19}N_5O_4S$	100.0%	甲醇
23	分散蓝 106	Disperse Blue 106	111935	68516-81-4	$C_{14}H_{17}N_5O_3S$	99.0%	甲醇
24	分散蓝 124	Disperse Blue 124	111938	15141-18-1	$C_{16}H_{19}N_5O_4S$	99.0%	甲醇
25	分散棕 1	Disperse Brown 1	11152	23355-64-8	$C_{16}H_{15}Cl_3N_4O_4$	94.7%	甲醇
26	分散橙 1	Disperse Orange 1	11080	2581-69-3	$C_{18}H_{14}N_4O_2$	96.0%	甲醇
27	分散橙 3	Disperse Orange 3	11005	730-40-5	$C_{12}H_{10}N_4O_2$	90.0%	甲醇
28	分散橙 11	Disperse Orange 11	60700	82-28-0	$C_{15}H_{11}NO_2$	95.0%	甲醇
29	分散橙 37/59/76	Disperse Orange 37/59/76	11132	13301-61-6	$C_{17}H_{15}Cl_2N_5O_2$	96.0%	甲醇
30	分散橙 61	Disperse Orange 61	111355	55281-26-0	$C_{17}H_{15}Br_2N_5O_2$	99.0%	甲醇
31	分散橙 149	Disperse Orange 149		85136-74-9	$C_{25}H_{26}N_6O_3$	96.0%	甲醇
32	分散红 1	Disperse Red 1	11110	2872-52-8	$C_{16}H_{18}N_4O_3$	95.0%	甲醇

表 A.1 (续)

序号	染料名称		染料索引号 (C.I. No.)	化学文摘号 (CAS No.)	分子式	标准品 纯度	溶剂
	中文名称	英文名称					
33	分散红 11	Disperse Red 11	62015	2872-48-2	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₃	87.0%	甲醇
34	分散红 17	Disperse Red 17	11210	3179-89-3	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₄	99.0%	甲醇
35	分散红 60	Disperse Red 60		17418-58-5	C ₂₀ H ₁₃ NO ₄	96.8%	甲醇
36	分散红 151	Disperse Red 151		61968-47-6	C ₂₇ H ₂₅ N ₅ O ₅ S	98.0%	吡啶:水 =1:1
37	分散黄 1	Disperse Yellow 1	10345	119-15-3	C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₅	80.0%	甲醇
38	分散黄 3	Disperse Yellow 3	11855	2832-40-8	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	96.0%	甲醇
39	分散黄 7	Disperse Yellow 7		6300-37-4	C ₁₉ H ₁₆ N ₄ O	94.8%	甲醇
40	分散黄 9	Disperse Yellow 9	10375	6373-73-5	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₄	96.0%	甲醇
41	分散黄 23	Disperse Yellow 23	26070	6250-23-3	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O	99.0%	甲醇
42	分散黄 39	Disperse Yellow 39		12236-29-2	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O	99.5%	甲醇
43	分散黄 39 替代物	Disperse Yellow 39 surrogate		56208-37-8	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	99.4%	甲醇
44	分散黄 49	Disperse Yellow 49		6858-49-7	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O ₂	98.9%	甲醇
45	分散黄 56	Disperse Yellow 56		54077-16-6	C ₂₁ H ₁₅ N ₅ O ₂	94.0%	甲醇
46	分散黄 56-甲基	Disperse Yellow 56-methyl		73287-67-9	C ₂₂ H ₁₇ N ₅ O ₂	90.0%	吡啶:水 =1:1
47	溶剂黄 1	Solvent Yellow 1	11000	60-09-3	C ₁₂ H ₁₁ N ₃	99.1%	甲醇
48	溶剂黄 2	Solvent Yellow 2	11020	60-11-7	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	99.5%	甲醇
49	溶剂黄 3	Solvent Yellow 3	11160	97-56-3	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	99.5%	甲醇
50	溶剂黄 14	Solvent Yellow 14		842-07-9	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O	99.0%	甲醇
51	海军蓝 018112	Navy Blue 018112		118685-33-9	C ₃₉ H ₂₃ ClCrN ₇ O ₁₂ S·2Na	89.0%	甲醇
52	米氏酮	Michler's Ketone		90-94-8	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	99.0%	甲醇
53	米氏碱	Michler's Base		101-61-1	C ₁₇ H ₂₂ N ₂	98.9%	甲醇

注：建议使用市面上能购得的最高纯度的标准品，在结果计算中考虑标准品纯度。

附录 B

(资料性)

53 种染料 LC-HRMS 参考条件²⁾

- B.1 一级扫描分辨率: $R=70000$ (FWHM at m/z 200)。
- B.2 二级扫描分辨率: $R=17500$ (FWHM at m/z 200)。
- B.3 一级全扫描扫描范围: m/z 150~1000。
- B.4 二级 DIA 扫描范围: 隔离窗口: 75~205 m/z 、195~305 m/z 、295~405 m/z 、395~505 m/z 、495~1000 m/z 。
- B.5 喷雾电压: 正离子模式为 3.5 kV, 负离子模式为 -2.9 kV。
- B.6 透镜电压 (S-lens RF level): 正离子模式为 50 V, 负离子模式为 -50 V。
- B.7 毛细管温度: 320 °C。
- B.8 鞘气 (N_2) 压力: 2.76×10^5 Pa (即 40 arb)。
- B.9 辅助气 (N_2) 流量: 3.33 L/min (即 10 arb)。
- B.10 雾化气温度: 300 °C。
- B.11 碰撞模式: 高能碰撞诱导解离 (HCD)。
- B.12 碰撞能量: 20%, 40%, 60% (Stepped NCE 复合能量)。
- B.13 一级扫描 (前体离子) 质量提取窗口: 5 ppm。
- B.14 其他色谱质谱条件参见表 B.1。

²⁾ 非商业性声明: 附录 B 所列参数是在 Thermo UltiMate3000 Q Exactive Focus 液相色谱-高分辨质谱仪完成的, 此处列出试验用型号仅是为了提供参考, 并不涉及商业目的, 鼓励标准使用者尝试不同厂家和型号的仪器。

表 B.1 53 种染料的保留时间、前体离子及产物离子等参数

序号	染料	电离模式	保留时间 (min)	前体离子组成	前体离子理论质量数 m/z	产物离子组成	产物离子理论质量数 m/z	产物离子组成	产物离子理论质量数 m/z	产物离子组成	产物离子理论质量数 m/z
1	酸性红 26	ESI ⁻	3.03	[C ₁₈ H ₁₄ O ₇ N ₂ S ₂] ²⁻	217.01267	[C ₉ H ₅ O ₆ S ₂] ²⁻	136.47693	[C ₁₈ H ₈ O ₆ N ₂ S ₂] ²⁻	205.99174	[C ₁₀ H ₅ O ₇ S ₂] ²⁻	150.47438
2	酸性红 114	ESI ⁻	4.76	[C ₃₇ H ₂₈ O ₁₀ N ₄ S ₃] ²⁻	392.04893	[C ₁₀ H ₅ O ₇ S ₂] ²⁻	150.47438	[C ₁₀ H ₅ O ₅ S] ⁻	236.98632	[C ₃₆ H ₁₅ O ₃ N ₃] ²⁻	268.55622
3	酸性紫 49	ESI ⁺	4.08	[C ₃₉ H ₄₂ O ₆ N ₃ S ₂] ⁺	712.25095	[C ₂₃ H ₂₂ N ₃] ⁺	340.18082	[C ₃₁ H ₃₂ O ₃ N ₃ S] ⁺	526.21589	[C ₂₄ H ₂₄ N ₃] ⁺	354.19647
4	碱性蓝 26	ESI ⁺	5.61	[C ₃₃ H ₃₂ N ₃] ⁺	470.25907	[C ₃₂ H ₂₈ N ₃] ⁺	454.22777	[C ₂₅ H ₂₁ N ₂] ⁺	349.16993	[C ₂₄ H ₁₇ N ₂] ⁺	333.13863
5	碱性绿 4	ESI ⁺	4.71	[C ₂₃ H ₂₅ N ₂] ⁺	329.20123	[C ₂₂ H ₂₁ N ₂] ⁺	313.16993	[C ₁₅ H ₁₄ N] ⁺	208.11208	[C ₂₁ H ₁₉ N] ⁺	285.15120
6	碱性红 9	ESI ⁺	3.51	[C ₁₉ H ₁₈ N ₃] ⁺	288.14952	[C ₁₃ H ₁₁ N ₂] ⁺	195.09167	[C ₁₂ H ₁₀ N] ⁺	168.08078	[C ₁₉ H ₁₅ N ₂] ⁺	271.12298
7	碱性紫 1	ESI ⁺	4.95	[C ₂₄ H ₂₈ N ₃] ⁺	358.22777	[C ₂₃ H ₂₄ N ₃] ⁺	342.19647	[C ₁₆ H ₁₇ N ₂] ⁺	237.13863	[C ₂₂ H ₂₂ N ₂] ⁺	314.17775
8	碱性紫 3	ESI ⁺	5.21	[C ₂₅ H ₃₀ N ₃] ⁺	372.24342	[C ₂₄ H ₂₆ N ₃] ⁺	356.21212	[C ₁₇ H ₁₉ N ₂] ⁺	251.15428	[C ₂₃ H ₂₄ N ₂] ⁺	328.19340
9	碱性紫 14	ESI ⁺	3.71	[C ₂₀ H ₂₀ N ₃] ⁺	302.16517	[C ₁₄ H ₁₃ N ₂] ⁺	209.10732	[C ₁₃ H ₁₁ N ₂] ⁺	195.09167	[C ₁₉ H ₁₆ N ₃] ⁺	286.13387
10	碱性黄 2/溶剂黄 34	ESI ⁺	4.07	[C ₁₇ H ₂₂ N ₃] ⁺	268.18082	[C ₉ H ₁₁ N ₂] ⁺	147.09167	[C ₈ H ₁₂ N] ⁺	122.09643	[C ₁₆ H ₁₈ N ₃] ⁺	252.14952
11	直接黑 38	ESI ⁺	4.13	[C ₃₄ H ₂₈ O ₇ N ₉ S ₂] ⁺	738.15476	[C ₆ H ₇ N ₂] ⁺	107.06037	[C ₆ H ₇ N] ⁺	93.05730	[C ₅ H ₆ N] ⁺	80.04948
12	直接蓝 6	ESI ⁻	2.44	[C ₃₂ H ₂₁ O ₁₄ N ₆ S ₄] ³⁻	280.33383	[C ₁₀ H ₆ O ₇ N ₂ S ₂] ²⁻	164.98137	[C ₁₀ H ₅ O ₄ N ₂ S] ⁻	248.99755	/	/
13	直接蓝 15	ESI ⁻	2.53	[C ₃₄ H ₂₅ O ₁₆ N ₆ S ₄] ³⁻	300.34088	[C ₁₀ H ₆ O ₇ N ₂ S ₂] ²⁻	164.98137	[C ₁₀ H ₅ O ₄ N ₂ S] ⁻	248.99755	/	/
14	直接棕 95	ESI ⁻	3.58	[C ₃₁ H ₁₈ O ₉ N ₆ CuS] ²⁻	356.50815	[C ₆ H ₄ O ₄ NS] ⁻	185.98665	[C ₁₉ H ₁₂ O ₂ N ₃] ⁻	314.09350	[C ₃₀ H ₁₈ O ₇ N ₆ CuS] ²⁻	334.51323
15	直接红 28	ESI ⁻	3.48	[C ₃₂ H ₂₂ O ₆ N ₆ S ₂] ²⁻	325.05266	[C ₁₀ H ₆ O ₃ N ₂ S] ⁻	234.01046	/	/	/	/
16	分散蓝 1	ESI ⁺	4.04	[C ₁₄ H ₁₂ O ₂ N ₄] ⁺	268.09548	[C ₁₃ H ₁₂ ON ₄] ⁺	240.10056	[C ₁₄ H ₁₀ O ₂ N ₃] ⁺	252.07675	[C ₁₃ H ₉ ON ₃] ⁺	223.07401
17	分散蓝 3	ESI ⁺	4.62	[C ₁₇ H ₁₇ O ₃ N ₂] ⁺	297.12337	[C ₁₅ H ₁₂ O ₂ N ₂] ⁺	252.08933	[C ₁₆ H ₁₃ O ₂ N ₂] ⁺	265.09715	[C ₁₅ H ₁₁ ON ₂] ⁺	235.08659
18	分散蓝 7	ESI ⁺	4.23	[C ₁₈ H ₁₉ O ₆ N ₂] ⁺	359.12376	[C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N ₂] ⁺	283.07133	[C ₁₆ H ₁₄ O ₅ N ₂] ⁺	314.08972	[C ₁₇ H ₁₅ O ₅ N ₂] ⁺	327.09755
19	分散蓝 26	ESI ⁺	6.61	[C ₁₆ H ₁₅ O ₄ N ₂] ⁺	299.10263	[C ₁₅ H ₁₂ O ₄ N ₂] ⁺	284.07916	[C ₁₅ H ₁₀ O ₃ N ₂] ⁺	266.06859	[C ₁₄ H ₁₀ O ₂ N ₂] ⁺	238.07368
20	分散蓝 35a	ESI ⁺	5.99	[C ₁₅ H ₁₃ O ₄ N ₂] ⁺	285.08698	[C ₁₄ H ₁₀ O ₄ N ₂] ⁺	270.06351	/	/	/	/

表 B.1 (续)

序号	染料	电离模式	保留时间 (min)	前体离子组成	前体离子理论质量数 m/z	产物离子组成	产物离子理论质量数 m/z	产物离子组成	产物离子理论质量数 m/z	产物离子组成	产物离子理论质量数 m/z
21	分散蓝 35b	ESI ⁺	6.79	[C ₁₆ H ₁₅ O ₄ N ₂] ⁺	299.10263	[C ₁₅ H ₁₂ O ₄ N ₂] ⁺	284.07916	[C ₁₅ H ₉ O ₄ N] ⁺	267.05261	[C ₁₄ H ₉ O ₃ N] ⁺	239.05769
22	分散蓝 102	ESI ⁺	4.77	[C ₁₅ H ₂₀ O ₄ N ₅ S] ⁺	366.12305	[C ₁₂ H ₁₈ O ₂ N] ⁺	208.13321	[C ₁₀ H ₁₂ ON] ⁺	162.09134	[C ₁₀ H ₁₃ N] ⁺	147.10425
23	分散蓝 106	ESI ⁺	5.22	[C ₁₄ H ₁₈ O ₃ N ₅ S] ⁺	336.11249	[C ₁₁ H ₁₆ ON] ⁺	178.12264	[C ₁₁ H ₁₈ O ₂ N] ⁺	196.13321	[C ₁₀ H ₁₂ ON] ⁺	162.09134
24	分散蓝 124	ESI ⁺	6.00	[C ₁₆ H ₂₀ O ₄ N ₅ S] ⁺	378.12305	[C ₁₃ H ₂₀ O ₃ N] ⁺	238.14377	[C ₁₁ H ₁₄ N] ⁺	160.11208	[C ₁₁ H ₁₆ ON] ⁺	178.12264
25	分散棕 1	ESI ⁺	5.39	[C ₁₆ H ₁₆ O ₄ N ₄ Cl ₃] ⁺	433.02316	[C ₇ H ₆ N ₂ Cl] ⁺	153.02140	[C ₁₃ H ₈ O ₂ N ₄ Cl ₃] ⁺	356.97074	[C ₆ H ₂ O ₂ N ₃ Cl ₂] ⁺	217.95186
26	分散橙 1	ESI ⁺	6.64	[C ₁₈ H ₁₅ O ₂ N ₄] ⁺	319.11895	[C ₆ H ₄ O ₂ N ₃] ⁺	150.02980	[C ₁₂ H ₁₁ N] ⁺	169.08860	[C ₁₂ H ₉ N ₂] ⁺	181.07602
27	分散橙 3	ESI ⁺	5.43	[C ₁₂ H ₁₁ O ₂ N ₄] ⁺	243.08765	[C ₆ H ₄ O ₂ N ₃] ⁺	150.02980	[C ₆ H ₄ O] ⁺	92.02567	[C ₁₂ H ₁₁ O ₂ N ₃] ⁺	229.08458
28	分散橙 11	ESI ⁺	5.59	[C ₁₅ H ₁₂ O ₂ N] ⁺	238.08626	[C ₁₄ H ₉ O ₂ N] ⁺	223.06278	[C ₁₃ H ₉ ON] ⁺	195.06787	[C ₉ H ₆ O ₂ N] ⁺	160.03930
29	分散橙 37/59/76	ESI ⁺	6.39	[C ₁₇ H ₁₆ O ₂ N ₅ Cl ₂] ⁺	392.06756	[C ₁₅ H ₁₃ O ₂ N ₄ Cl ₂] ⁺	351.04101	[C ₁₃ H ₉ O ₂ N ₄ Cl ₂] ⁺	323.00971	[C ₉ H ₁₁ N] ⁺	133.08860
30	分散橙 61	ESI ⁺	6.46	[C ₁₇ H ₁₆ O ₂ N ₅ Br ₂] ⁺	481.96448	[C ₉ H ₁₁ O ₂ N] ⁺	165.07843	[C ₁₅ H ₁₃ O ₂ N ₄ Br ₂] ⁺	440.93793	[C ₁₅ H ₁₄ O ₂ N ₄ Br] ⁺	361.02946
31	分散橙 149	ESI ⁺	7.29	[C ₂₅ H ₂₇ O ₃ N ₆] ⁺	459.21392	[C ₂₂ H ₁₉ O ₂ N ₆] ⁺	399.15640	[C ₂₂ H ₂₁ O ₃ N ₆] ⁺	417.16697	[C ₆ H ₆ N ₃] ⁺	120.05562
32	分散红 1	ESI ⁺	5.66	[C ₁₆ H ₁₉ O ₃ N ₄] ⁺	315.14517	[C ₉ H ₁₂ N] ⁺	134.09643	[C ₁₃ H ₁₁ O ₂ N ₄] ⁺	255.08765	[C ₆ H ₄ O ₂ N ₃] ⁺	150.02980
33	分散红 11	ESI ⁻	4.69	[C ₁₅ H ₁₁ O ₃ N ₂] ⁻	267.07752	[C ₁₄ H ₈ O ₃ N ₂] ⁻	252.05404	[C ₁₃ H ₇ O ₃ N] ⁻	225.04314	[C ₁₄ H ₉ O ₂ N ₂] ⁻	237.06695
34	分散红 17	ESI ⁺	4.99	[C ₁₇ H ₂₁ O ₄ N ₄] ⁺	345.15573	[C ₁₀ H ₁₄ ON] ⁺	164.10699	[C ₁₀ H ₁₃ ON ₂] ⁺	177.10224	[C ₁₄ H ₁₃ O ₂ N ₄] ⁺	269.10330
35	分散红 60	ESI ⁺	6.71	[C ₂₀ H ₁₄ O ₄ N] ⁺	332.09173	[C ₁₄ H ₉ O ₃ N] ⁺	239.05769	[C ₂₀ H ₁₂ O ₃ N] ⁺	314.08117	[C ₁₃ H ₈ O ₃ N] ⁺	226.04987
36	分散红 151	ESI ⁺	7.18	[C ₂₇ H ₂₆ O ₅ N ₅ S] ⁺	532.16492	[C ₂₂ H ₁₅ ON ₄] ⁺	351.12408	[C ₁₆ H ₁₀ ON ₂] ⁺	246.07876	[C ₂₅ H ₂₂ O ₃ N ₅ S] ⁺	472.14379
37	分散黄 1	ESI ⁻	4.96	[C ₁₂ H ₈ O ₅ N ₃] ⁻	274.04694	[C ₁₂ H ₈ O ₄ N ₂] ⁻	244.04896	[C ₁₂ H ₈ O ₂ N ₃] ⁻	226.06220	[C ₆ H ₄ O ₃ N ₃] ⁻	166.02581
38	分散黄 3	ESI ⁺	5.44	[C ₁₅ H ₁₆ O ₂ N ₃] ⁺	270.12370	[C ₆ H ₇ N ₂] ⁺	107.06037	[C ₈ H ₁₀ ON ₂] ⁺	150.07876	[C ₇ H ₈ ON] ⁺	122.06004
39	分散黄 7	ESI ⁺	7.00	[C ₁₉ H ₁₇ ON ₄] ⁺	317.13969	[C ₆ H ₅ N ₂] ⁺	105.04472	[C ₆ H ₇ O] ⁺	95.04914	[C ₁₂ H ₉ N ₂] ⁺	181.07062
40	分散黄 9	ESI ⁻	5.03	[C ₁₂ H ₉ O ₄ N ₄] ⁻	273.06293	[C ₁₂ H ₈ O ₂ N ₃] ⁻	226.06220	[C ₁₂ H ₈ O ₃ N ₃] ⁻	242.05711	[C ₁₂ H ₉ O ₂ N ₂] ⁻	213.06695

表 B.1 (续)

序号	染料	电离模式	保留时间 (min)	前体离子组成	前体离子理论质量数 m/z	产物离子组成	产物离子理论质量数 m/z	产物离子组成	产物离子理论质量数 m/z	产物离子组成	产物离子理论质量数 m/z
41	分散黄 23	ESI ⁺	6.64	[C ₁₈ H ₁₅ ON ₄] ⁺	303.12404	[C ₆ H ₅ N ₂] ⁺	105.04472	[C ₆ H ₇ O] ⁺	95.04914	[C ₁₂ H ₉ N ₂] ⁺	181.07602
42	分散黄 39	ESI ⁺	5.17	[C ₁₇ H ₁₇ ON ₂] ⁺	265.13354	[C ₁₆ H ₁₄ ON ₂] ⁺	250.11006	[C ₁₆ H ₁₃ ON ₂] ⁺	249.10224	[C ₁₅ H ₁₀ ON] ⁺	220.07569
43	分散黄 39 替代物	ESI ⁺	5.62	[C ₁₈ H ₁₅ O ₂ N ₂] ⁺	291.11280	[C ₈ H ₄ ON] ⁺	130.02874	[C ₁₆ H ₁₁ O ₂ N ₂] ⁺	263.08150	[C ₁₅ H ₁₀ ON] ⁺	220.07569
44	分散黄 49	ESI ⁺	5.87	[C ₂₂ H ₂₃ O ₂ N ₄] ⁺	375.18155	[C ₁₅ H ₁₆ N ₃] ⁺	238.13387	[C ₁₃ H ₁₀ N ₃] ⁺	208.08692	[C ₉ H ₁₀ O ₂ N] ⁺	164.07061
45	分散黄 56	ESI ⁺	5.91	[C ₂₁ H ₁₆ O ₂ N ₅] ⁺	370.12985	[C ₆ H ₆ N ₃] ⁺	120.05562	[C ₁₂ H ₁₁ N ₃] ⁺	197.09475	[C ₆ H ₆ N] ⁺	92.04948
46	分散黄 56-甲基	ESI ⁺	6.52	[C ₂₂ H ₁₈ O ₂ N ₅] ⁺	384.14550	[C ₆ H ₆ N ₃] ⁺	120.05562	[C ₆ H ₆ N] ⁺	92.04948	[C ₁₂ H ₁₁ N ₃] ⁺	197.09475
47	溶剂黄 1	ESI ⁺	5.33	[C ₁₂ H ₁₂ N ₃] ⁺	198.10257	[C ₆ H ₅ N ₂] ⁺	105.04472	[C ₆ H ₇ N] ⁺	93.05730	[C ₆ H ₅] ⁺	77.03858
48	溶剂黄 2	ESI ⁺	6.51	[C ₁₄ H ₁₆ N ₃] ⁺	226.13387	[C ₆ H ₅ N ₂] ⁺	105.04472	[C ₈ H ₁₁ N] ⁺	121.08860	[C ₈ H ₁₀ N ₂] ⁺	134.08385
49	溶剂黄 3	ESI ⁺	6.02	[C ₁₄ H ₁₆ N ₃] ⁺	226.13387	[C ₇ H ₇] ⁺	91.05423	[C ₇ H ₉ N] ⁺	107.07295	[C ₇ H ₉ N ₂] ⁺	121.07602
50	溶剂黄 14	ESI ⁺	6.88	[C ₁₆ H ₁₃ ON ₂] ⁺	249.10224	[C ₆ H ₇ N] ⁺	93.05730	[C ₁₀ H ₆ ON] ⁺	156.04439	[C ₁₆ H ₁₂ N ₂] ⁺	232.09950
51	海军蓝 018112	ESI ⁻	5.09	[C ₃₉ H ₂₃ O ₁₂ N ₇ ClCrS] ²⁻	450.01150	[C ₃₈ H ₂₀ O ₁₂ N ₇ ClCrS] ²⁻	442.49976	[C ₃₈ H ₂₀ O ₁₀ N ₇ ClCr] ²⁻	410.51881	[C ₃₅ H ₁₃ O ₁₀ N ₇ ClCrS] ²⁻	404.97746
52	米氏酮	ESI ⁺	5.54	[C ₁₇ H ₂₁ ON ₂] ⁺	269.16484	[C ₉ H ₁₀ ON] ⁺	148.07569	[C ₁₆ H ₁₈ ON ₂] ⁺	254.14136	[C ₁₄ H ₁₂ ON] ⁺	210.09126
53	米氏碱	ESI ⁺	6.48	[C ₁₇ H ₂₃ N ₂] ⁺	255.18558	[C ₁₆ H ₂₀ N ₂] ⁺	240.16210	[C ₁₆ H ₁₉ N ₂] ⁺	239.15428	[C ₁₄ H ₁₄ N] ⁺	196.11208

注：表中产物离子按照相对丰度由高至低排序（在 7.2.1.2 的高分辨质谱条件下获得）。

附录 C

(资料性)

53 种染料标准溶液的 LC-HRMS 前体离子质量色谱图

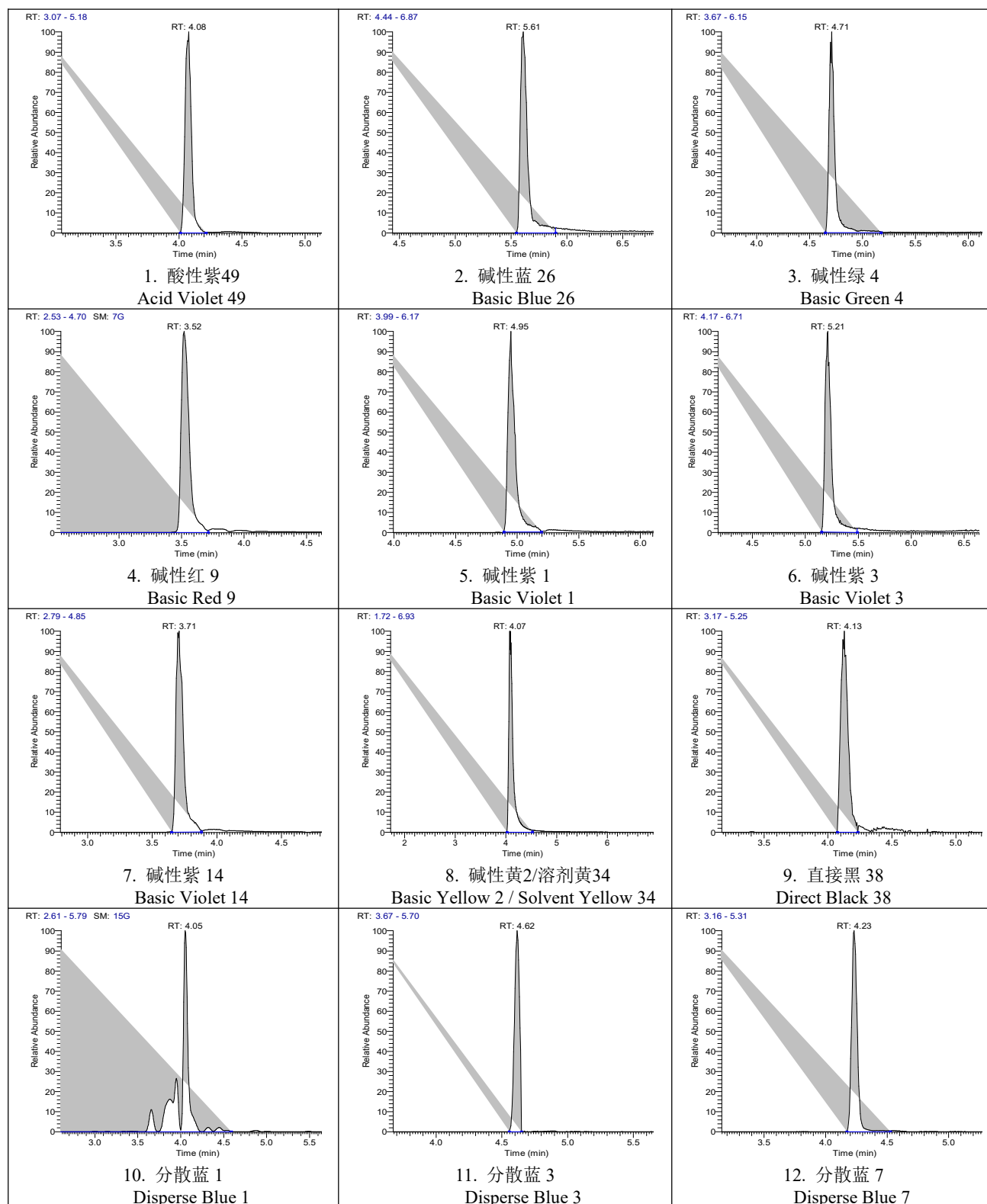


图 C.1 染料标准溶液前体离子质量色谱图 (正离子模式)

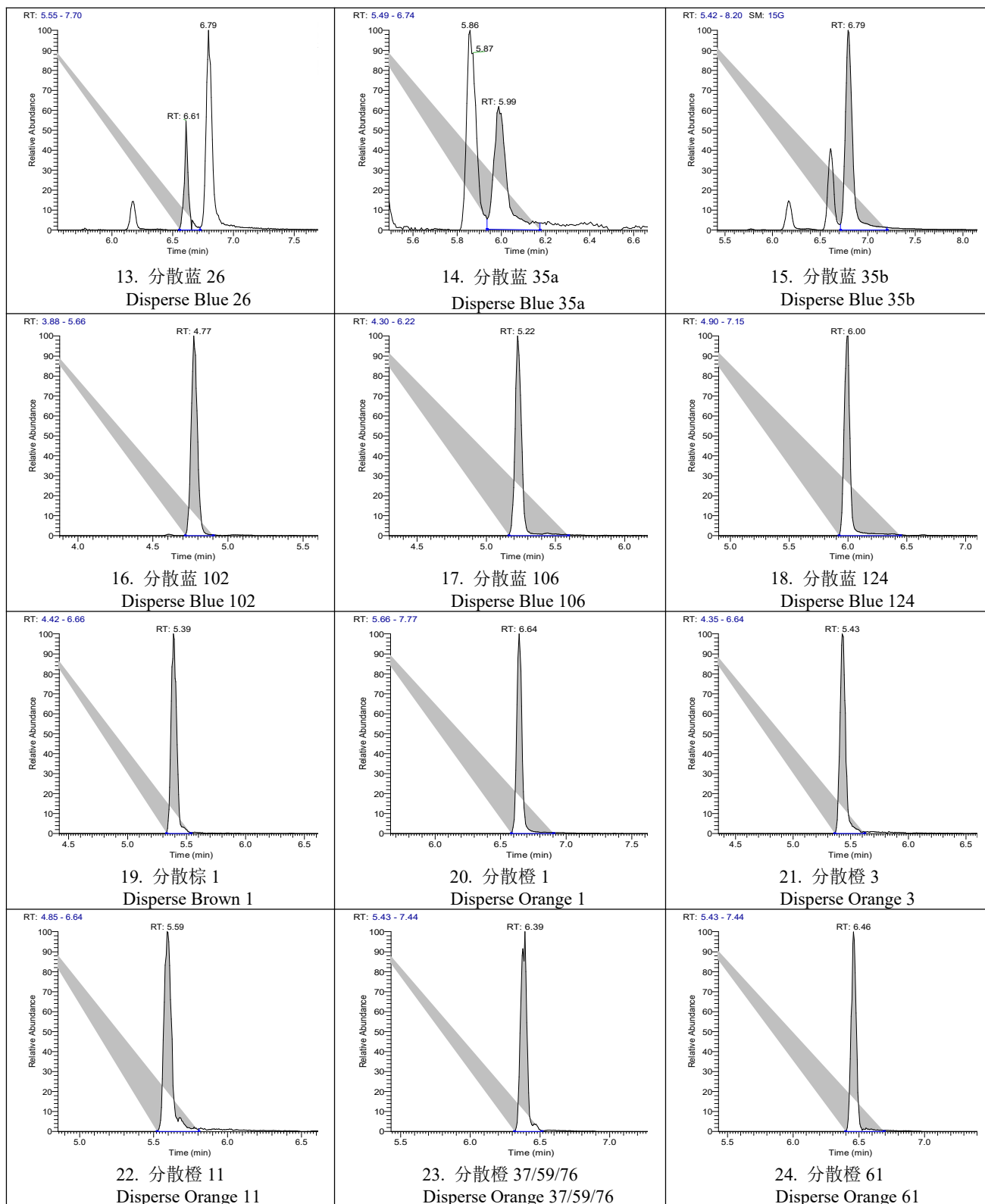


图 C.1 (续)

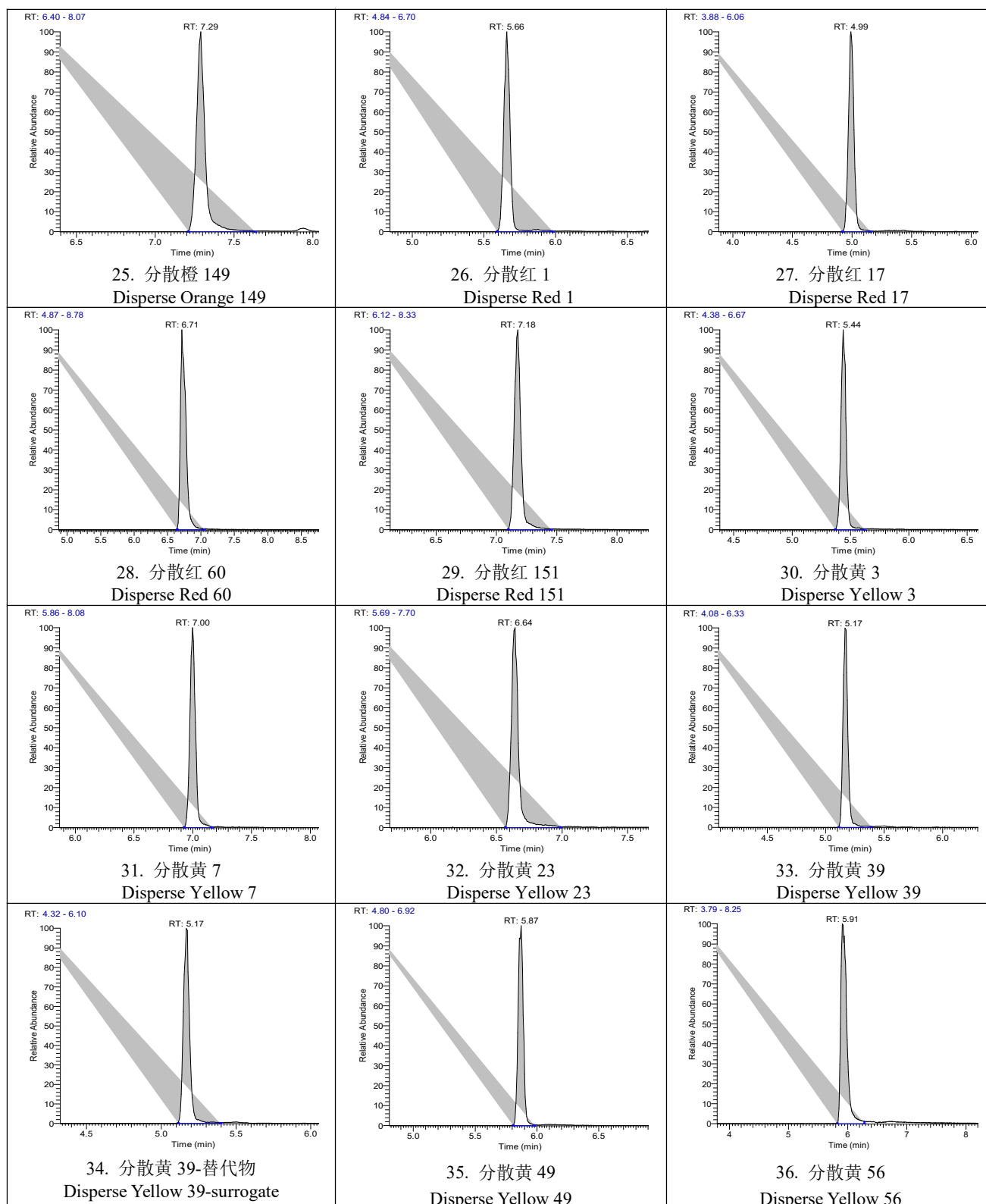


图 C.1 (续)

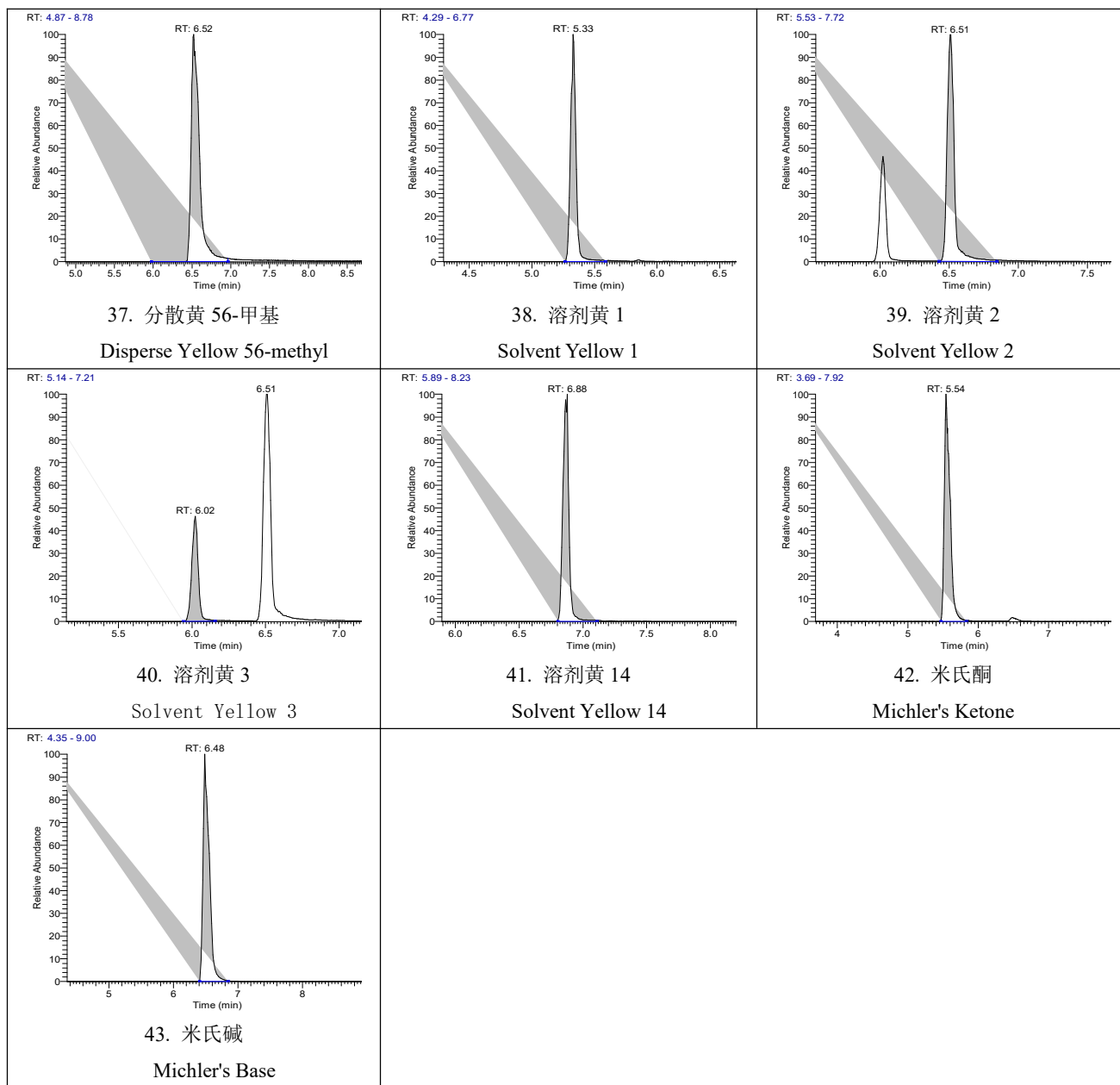


图 C.1 (续)

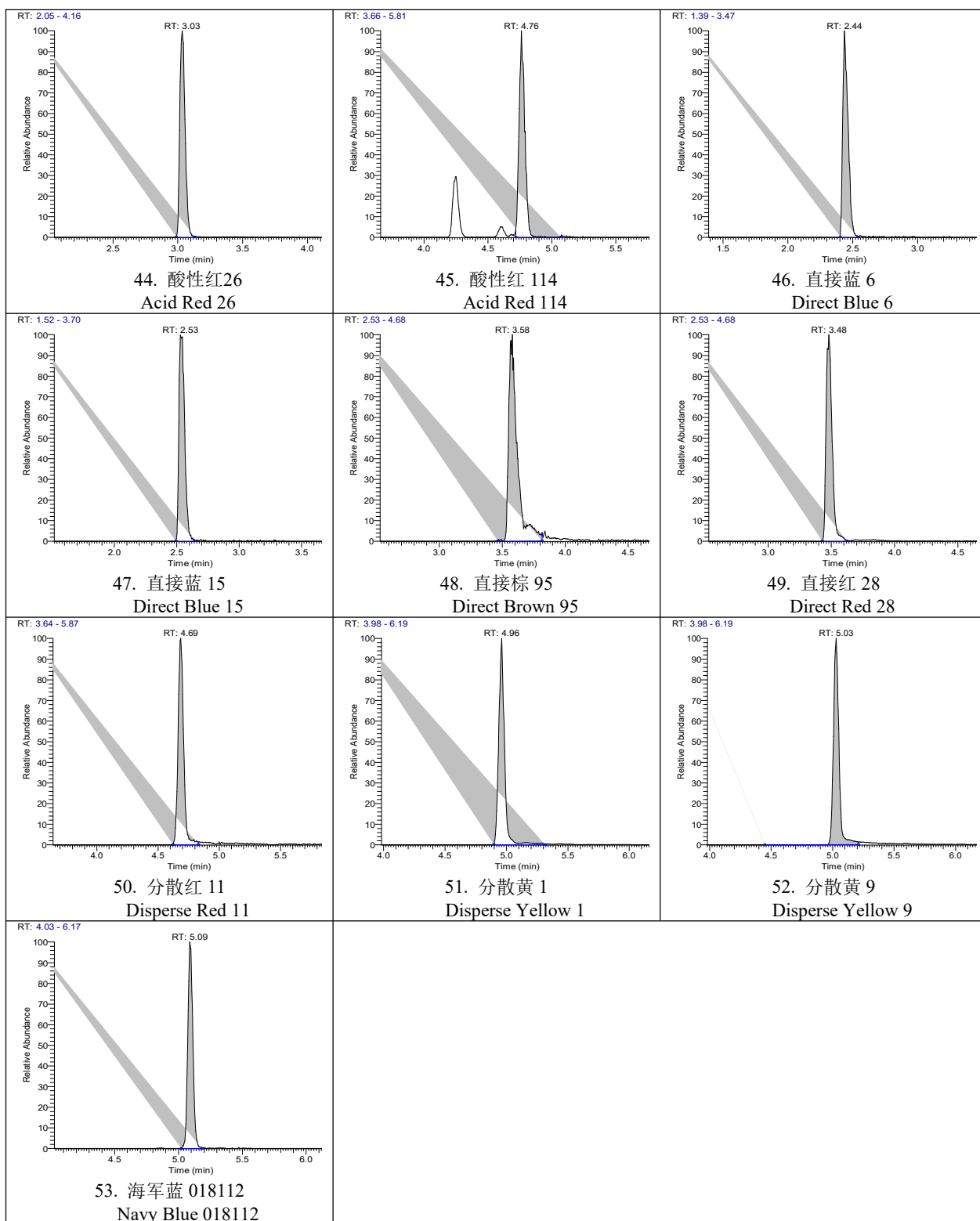


图 C.2 染料标准溶液前体离子质量色谱图（负离子模式）

附录 D
(资料性)
定量限

表 D.1 53 种染料的定量限

序号	染料	定量限 (mg/kg)	序号	染料	定量限 (mg/kg)
1	酸性红 26	1	28	分散橙 11	0.2
2	酸性红 114	1	29	分散橙 37/59/76	0.1
3	酸性紫 49	0.5	30	分散橙 61	0.4
4	碱性蓝 26	0.2	31	分散橙 149	0.02
5	碱性绿 4	0.2	32	分散红 1	0.04
6	碱性红 9	0.04	33	分散红 11	0.4
7	碱性紫 1	0.02	34	分散红 17	0.04
8	碱性紫 3	0.02	35	分散红 60	0.02
9	碱性紫 14	0.02	36	分散红 151	0.04
10	碱性黄 2/溶剂黄 34	0.02	37	分散黄 1	0.02
11	直接黑 38	1	38	分散黄 3	0.04
12	直接蓝 6	10	39	分散黄 7	0.04
13	直接蓝 15	10	40	分散黄 9	0.1
14	直接棕 95	2	41	分散黄 23	0.1
15	直接红 28	0.4	42	分散黄 39	0.01
16	分散蓝 1	10	43	分散黄 39 替代物	0.05
17	分散蓝 3	0.2	44	分散黄 49	0.04
18	分散蓝 7	0.4	45	分散黄 56	0.02
19	分散蓝 26	2	46	分散黄 56-甲基	0.02
20	分散蓝 35a	1	47	溶剂黄 1	0.04
21	分散蓝 35b	1	48	溶剂黄 2	0.01
22	分散蓝 102	0.1	49	溶剂黄 3	0.02
23	分散蓝 106	0.02	50	溶剂黄 14	0.05
24	分散蓝 124	0.01	51	海军蓝 018112	0.2
25	分散棕 1	0.02	52	米氏酮	0.02
26	分散橙 1	0.4	53	米氏碱	0.02
27	分散橙 3	0.2			

附录 E
(资料性)
回收率

在纯棉布、纯涤纶布中进行 25 mg/kg、50 mg/kg、100 mg/kg 三个浓度水平的添加回收实验。除分散黄 49、碱性黄 2、米氏碱，其余染料的回收率介于 62%~120%之间。

在吡啶-水溶液 95°C 加热提取条件下，分散黄 49 会发生部分转化或分解。如试样检出分散黄 49，可在吡啶-水溶液 70°C 加热提取条件下进行复测。

在吡啶-水溶液 95°C 加热提取条件下，碱性黄 2 会发生部分转化或分解，生成米氏碱。如试样检出碱性黄 2 或/和米氏碱，可在吡啶-水溶液 50°C 加热提取条件下进行复测。
