



Valued Quality. Delivered.

天祥技刊

ISSUE. 56 | DEC. 2012 | 纺织品

新版欧盟标准EN 14362-1:2012解读



新版欧盟标准 EN 14362-1:2012 解读

Intertek 王建平

2011年12月22日，欧洲标准化委员会(CEN)正式批准由英国标准协会(BSI)牵头的CEN/TC 248—纺织和纺织产品技术委员会提出的新版欧盟标准EN 14362-1:2012《纺织品—某些源于偶氮着色剂的芳香胺的测定方法—第一部分：经或不萃取纤维判定是否使用了某些偶氮着色剂的方法》(Textiles-Methods for Certain Aromatic Amines Derived from Azo Colorants Part 1: Detection of the Use of Certain Azo Colorants Accessible with and without Extracting the Fibres)，并要求最迟于2012年8月，使之成为各成员国的标准，与之相抵触的各国标准须随之废止。

新版欧盟标准EN 14362-1:2012替代了之前在全球范围被广泛采用或引用的EN 14362-1:2003和EN 14362-2:2003，并与欧盟标准化委员会2012年5月24日最新批准发布的全新欧盟标准EN 14362-3:2012《纺织品—某些源于偶氮着色剂的芳香胺的测定方法—第三部分：是否使用了某些可能释放出4-氨基偶氮苯的偶氮着色剂的检测方法》(Textiles-Methods for certain Aromatic Amines Derived from Azo Colorants Part 3: Detection of the Use of certain Azo Colorants, which may Release 4-aminoazobenzene)构成了新版EN 14362标准系列。

与2003年的版本相比，新版EN 14362-1:2012不仅在总结利弊得失的基础上将原来的EN 14362-1和EN 14362-2合二为一，使标准在结构、内容和范围上更为完整，使用更为方便，更是在理念、思路、方法的适用性上进行了更为清晰的诠释和表述，同时也对相应的技术条件作了重大的调整，使之更为科学、合理和更具可操作性。

目前，该标准已经进入实施阶段。基于其不仅在欧盟，更是在全球范围被广泛采用或引用的主导地位，深入理解该标准的立法理念和技术内涵，对保持和稳定中国作为全球最大的纺织品服装生产和出口大国的地位具有重要的现实意义。

1 禁用偶氮染料检测方法的标准化

EN 14362的雏形可以追溯到最早提出在纺织和部分日用品上禁止使用某些可能还原出致癌芳香胺的偶氮染料的德国。

1994年7月，德国政府颁布《食品和日用品法(第2修正案)》，规定在纺织品及一些日用品上禁止使用可能含有某些致癌芳香胺中间体的偶氮染料。由于德国政府公布该法令时，德国并无相应的检测方法标准，因而，在一段时期内，不断有各种各样的分析方法研究结果付诸报道，特别是作为法令颁布和实施国的德国和作为纺织品出口大国的中国和印度，对各种检测方法的研究达到了登峰造极的地步。但由于在一些技术关键上没有一个一致的说法，因而许多检测方法不仅原理不同，而且其检测结果亦无可比性，方法的灵敏度和准确度以及重现性都存在很大的差异，加上德国和世界其他一些国家的纺织品生产商、经销商和进出口贸易商的呼吁，使该法令的实际生效期一拖再拖，直至1997年4月颁布该法令的第五修正案，将某些列入违禁之列的纺织品和其他日用品的生产、进口和销售期限再次作了调整。另外，鉴于测试方法的灵敏度等问题，对禁用染料限制也从最初的不得检出改为以30 mg/kg为限，超过此限，才被认定为违禁。

尽管如此，世界各国科学家的研究也逐步趋向一致。首先，在样品的预处理方面，摒弃了以前普遍采用碱性条件下还原的方式，而是模仿纺织品在人体穿着过程中的实际条件，采用柠檬酸缓冲溶液，在pH=6的弱酸性条件下，用连二亚硫酸钠(Na₂S₂O₄，保险粉)对纺织品上的染料进行还原，再对可能还原出的违禁芳香胺进行检测，不仅统一了样品的预处理方法，而且使样品的还原处理更加可控，重现性可达到标准化的要求，对提高检测结果的可比性具有十分重要的意义。1995年2月德国政府公布了一个暂行方法，即由德国联邦消费者保护和兽医医学研究院起草的《染色纺织品上禁用偶氮染料检测的暂行方法》，德国政府公布的这个暂行方法使各国采用的检测方法逐步趋向统一，以满足德国政府所颁布的法令的要求。



1997年4月22日，德国政府发布《食品和日用品法(第五修正案)》，在其附录10中又提出了一个新的测试方法标准，这个测试方法标准作为正式官方文件公布在该法令第四修正案后按§35 LMBG(食品和日用品法第35条)编制的“法定检验方法集”中，编号为检验方法882.02-2，方法名称为《日用品分析—染色纺织品上使用禁用偶氮染料的检测方法》。这个方法不仅对原有的《染色纺织品上禁用偶氮染料检测的暂行方法》作了少量的修改，而且是作为官方正式文件发布的(无DIN编号)。根据第五修正案，此方法是法定的标准方法。但是，这个方法的适用范围仅涵盖由纤维素纤维和/或蛋白质纤维制成的染色纺织产品，对其他由化学纤维纯纺或混纺制成的纺织产品并未提及。

1998年4月，德国政府又以官方文件汇编的方式推出了882.02-2的修订版，名称改为《日用品测试—纺织日用品上使用某些偶氮染料的检测方法》，但更重要的是，还同时首次公布了适用于聚酯纤维材料的§35 LMBG 882.02-4《日用品测试—聚酯纤维上使用某些偶氮染料的检测方法》，将可检测的范围扩大到了由聚酯纤维制成的纺织产品。

1997年，欧盟发布97/548/EEC指令，提出了一个关于在欧共体国家禁止在纺织和皮革制品中使用可裂解并释放出某些致癌芳香胺的偶氮染料的法律草案，该法令意欲在全欧共体范围内协调各国在禁用部分偶氮染料立法方面的步伐，并统一检测测试手段，同时将涉嫌的芳香胺总

数增加到22种。2002年2月18日，欧盟委员会在经过欧洲议会一读、二读通过及欧共体经济和社会委员会讨论一致的基础上对相关议题形成共同立场。2002年7月19日，欧洲议会和欧盟理事会共同颁布指令2002/61/EC《对欧盟委员会关于限制某些危险物质和制剂(偶氮染料)的销售和使用的指令76/769/EEC的第19次修改令》，该法令自公布之日起生效，2003年9月11日起在欧共体所有成员国实施。

为配合该法令的实施，2003年9月9日欧盟发布官方公报，公布由CEN通过的三种配套的官方测试方法，其中的2个欧盟方法标准为草案。2004年2月24日，欧盟委员会又发布指令2004/21/EC，将这三个标准作为正式标准推出，并规定各成员国必须在2004年12月31日前将这三个标准列入本国法律并实施。这三个标准是：

- (1) CEN ISO/TS 17234:2003《皮革—化学测试—染色皮革上某些偶氮着色剂的测定》；
- (2) EN 14362-1:2003《纺织品源于偶氮着色剂的某些芳香胺的测定方法—第一部分：使用某些不经萃取即易得到的偶氮着色剂的检测》；
- (3) EN 14362-2:2003《纺织品源于偶氮着色剂的某些芳香胺的测定方法—第二部分：使用某些须经萃取纤维而得到的偶氮着色剂的检测》。

2 适用范围和被试纤维材料的分类依据

令人遗憾的是，EN 14362-1:2003和EN 14362-2:2003在其有关适用范围的表述中，除了将纤维上的着色剂是否须经萃取再进行分析或无需萃取即可进行分析作为方法选用的基本原则，并分别列举纤维素纤维、蛋白质纤维和概念含糊的“合成纤维”之外，并未给出非常清晰的依据和具体的指导意见，使这两个方法在实施中存在不少认识误区。由于两种方法的测试结果没有可比性，因此针对同一样品选择了不同的方法，或应该同时选用两种方法而只选了一种所引起的冲突就时有发生。其中，最为普遍的认识误区是：EN 14362-1:2003只适用于纤维素纤维和蛋白质纤维，而EN 14362-2:2003只适用于聚酯纤维，至于其他种类的纤维，可参照EN 14362-1:2003方法执行。而产生这样的误区的根本原因是不清楚为什么要以是否须经萃取作为方法选用的依据。

其实，业内的专业人士都知道，对由不同纤维材料制成的纺织印染产品，由于其所使用的染料及印染工艺的不同，着色剂在织物上的附着状态是有很大的区别的。对大部分染料而言，由于对相应的纤维材料具有直接性或反应性而在印染时与纤维产生某种化学形式的结合而上染，上染的染料绝大部分堆积在纤维表面，当用还原剂进行还原时，还原剂可直接与染料接触而使染料还原，无需先将染料从纤维上剥离，再进行还原。对某些哪怕是染料已经渗入纤维内部的情况，也会在湿态的条件下通过纤维的溶胀而使染料被还原剂触及而被还原。但对某些化学合成纤维而言，由于纤维的高分子链上缺乏可与相应染料结合的活性基团，只能在特殊的印染条件下，采用某些分子量相对较小的染料，在纤维的高分子链“解冻”的情况下进入纤维的无定形区，印染完成后，染料在纤维内被包裹，从而发生物理性的附着。在通常的条件下，用还原剂进行还原时，由于还原剂对包裹在纤维内部的染料的可及性很差，故必须采用先用合适的溶剂(具有溶胀或增塑作用的)，使纤维的超分子结构变得疏松，从而将纤维内部的染料萃取出来，再进行还原。显然，这类纤维并非仅聚酯纤维一种。EN 14362-1:2003和EN 14362-2:2003的分别设置，就是为了适应这样的需求，只是未将其所以然交代清楚，特别是未明确点出使用何种染料才是选取不同方法的根本依据，使未具备相关知识的操作人员产生困惑。况且，即使是同一种纤维，也可以用不同的染料染色，此时，纤维本身不是决定性因素，而使用了何种染料才是关键所在。



新版EN 14362-1:2012不仅将EN 14362-1:2003和EN 14362-2:2003合二为一，大大方便了标准的采用，而且首次非常明确地将不同的纤维材料按其可能使用的染料种类进行了分类，指出：不经萃取即可进行还原的偶氮着色剂通常用于纤维素纤维(如棉、粘胶)、蛋白质纤维(如羊毛、丝)和部分合成纤维(如聚酰胺、腈纶)；而须经萃取，而后进行还原的偶氮着色剂是通常用于人造纤维染色的分散染料，可用分散染料染色的纤维包括聚酯纤维、聚酰胺纤维、腈纶纤维、三醋酸纤维、腈纶纤维和含氮纤维。对于两类纤维混纺的产品，则要先进行萃取处理，以便于操作。该新版标准在附录D中列出了各种纤维材料可能使用的着色剂(见表1)，并在8.3节中分别以表格的形式给出了根据纤维性质确定是否需要采用萃取方式和针对混纺产品该如何确定是否需要采用萃取方式的指导意见(见表2和表3)。

表1. 各种着色剂及其适用的纤维材料

着色剂名称	纤维									
	棉	粘胶	羊毛	蚕丝	合成纤维	腈纶	聚酰胺	三醋酸	腈纶	其他
直接染料	×	×	×	×	(*)					
分散染料	(*)	×	×	×	(*)			(*)	(*)	×
反应染料						×	×	×	×	×
碱性染料										
酸性染料										
金属络合染料										
天然染料										
还原染料	×	×	×	×	(*)			×	×	×
三苯胺染料						×				×
蒽醌染料(A、B)					×		(*)	(*)	(*)	×
蒽醌染料(C)	×				(*)					×
蒽醌染料(D)					×		×	×	×	×
含氮染料										×

注：(*) 偶氮染料
 × 染料这种染料是禁用的
 (×) 染料这种染料是在特定的情况下才被使用的
 (×) 染料这种染料是曾经使用过的

注：通过在沸水的煎煮中萃取纤维 20 min，可以判断样品中是否存在分散染料，如果溶液变成有颜色的，则可确定样品使用了分散染料。

表2. 根据纤维性质确定是否需要采用针对分散染料的着色剂萃取方法

纤维种类	是否使用分散染料	类别	是否必须萃取分散染料
天然纤维	是	A	否
	否	B	否
人造纤维	不确定	C	是
	是	D	是

表3. 根据纤维混纺情况确定是否需要采用针对分散染料的着色剂萃取方法

是否必须萃取分散染料	其他纤维的情况			
	A	B	C	D
是	否	否	是	是
否	否	否	是	是
不确定	是	是	是	是
否	是	是	是	是

注：A、B、C、D的含义参见表2。

在实际的应用中,被测样品上的着色剂附着情况实际上可能是多种多样的,如针对印花样品该怎么处理?新版 EN 14362-1:2012 在 8.4 节中明确规定,如果是颜料(染料)印花样品,无须进行萃取而可直接进行还原处理,并且在标准的附录 D 中对染料印花产品和颜料(染料)印花产品给出了确切的定义,而对某些采用特殊着色工艺(如原液着色、色母粒共混纺丝等)而使着色剂以物理方式进入纤维内部而上染的人造纤维材料,虽然该标准并未具体涉及,且所用的着色剂也未必一定是分散染料,但按笔者的理解,显然也应采取先萃取,后还原的预处理方式。

有个容易疏忽的关键点需要特别提醒:在所有欧盟的法规和标准中,我们平时习惯使用的“偶氮染料”一词,被统一表述为“Azo Colorants”,而不是“Azo Dyestuff”,显然,偶氮染料(Azo Pigment)也应该包含在其中。曾经有某国际知名品牌使用有机颜料生产涂料印花产品,在国内市场的抽查中被检测出含致癌芳香胺,但声称中国的标准表述的是“禁用偶氮染料”而非颜料,却未注意中国标准的英文名称中用的是“Colorants”。显然,用“禁用偶氮着色剂”的表述代替我们目前习惯使用的“禁用偶氮染料”可能更为妥当。



3 方法原理和操作程序的重大变化及其影响

新版 EN 14362-1:2012 并非简单地将两个原来“各自为政”的 EN 14362-1:2003 和 EN 14362-2:2003 合并在一起,而是在原理和操作程序上发生了重大变化,从而对最终测试结果的获得产生重大的影响。

之前,根据不同的纤维材料,如果是单纤维的产品,只要在 EN 14362-1:2003 和 EN 14362-2:2003 中选择一个对应的方法即可,测试结果的判定就相对简单。如果是混纺产品,且其中同时涉及需要萃取处理和无需进行萃取处理的纤维,则需要同时分别采用两种方法,即业内通常所说的 T 方法和 P 方法进行判定。由于两种方法是分别独立操作的,因而会给出两个结果,如果两个结果都不超标,则样品通过测试,如果其中有一个结果不合格,则整个样品应判为不合格。

以涤纶混纺样品为例,分别取两份试样,一份按 EN 14362-1:2003 的要求,无需先进行萃取而直接在柠檬酸缓冲溶液中,用连二亚硫酸钠进行还原,随后用色谱技术对还原产物进行分析。此时,被包裹在涤纶纤维内部的分散染料完全可能因未被溶出而没有参与后续的还原反应,测试所得结果主要反映染棉纤维的染料的情况,而另一份样品则按 EN 14362-2:2003 的原理和操作流程,先用氨水进行萃取,萃取结束后,仅取萃取液,并使之浓缩,然后在柠檬酸缓冲溶液中,用连二亚硫酸钠对萃取物进行还原,再用色谱分析方法进行致癌芳香胺的定性和定量分析。此时,虽然被包裹在涤纶纤维内部的分散染料可能绝大部分被萃取并被还原,但染棉纤维的染料在萃取阶段未必会被萃取下来,并随萃取液一起进入后续的还原和分析阶段,测试结果所体现的可能仅是涤纶组分所用的分散染料的情况。由于两种方法的样品预处理程序不同,造成在还原阶段被还原的染料主体其实

也不相同,所以,分别用两种方法所得的测试结果不仅可能完全不同,且无可比性。这样的做法,不仅容易使非专业的测试委托方产生混淆,更是在测试成本上会有双倍的支出,因而广受诟病。事实上,从测试的原理上看,两个测试结果实际上都不能代表样品整体的综合结果。

由两个方法合并后的新版 EN 14362-1:2012 虽然从原理上看,在萃取、浓缩、还原、色谱定性和定量分析等各个环节似乎没有任何变化,但在该标准的 9.1.3 节中,针对除了用分散染料还用其他染料染色的混纺产品,其样品的预处理程序为:先将试样进行萃取处理,然后从萃取器中取出试样,用合适的溶剂,如正戊烷或叔丁基甲基醚冲洗试样,以除去萃取溶剂,使之干燥并将其剪成碎片,然后将剪碎的经萃取的纺织试样一并置于已装有总计为 2mL 的萃取出的分散染料甲醇溶液的反应器中,一起进行还原。显然,按这样的处理程序,进入还原环节的不仅有被萃取出的分散染料,还包括其他纤维的所有非分散染料,其最终分析结果既不是按 EN 14362-1:2003 的测试结果,也不是按 EN 14362-2:2003 的测试结果,而是能真正反映样品上所有着色剂的一个整体的综合结果。以一个综合的结果代替之前的两个似是而非的结果不仅更合理、更科学,而且使测试结果具有惟一性,也有可比性,在理念、思路和技术上是一个显著的进步。因此,实施新版的 EN 14362-1:2012 之后,试样不管是使用何种着色剂着色的,也不管是单纤维或混纺的,不管是染料印花的,还是涂料(颜料)印花的,都应该只有一个测试结果!此外,从应用角度看,将两次独立的测试变成一次测试,还可大幅降低测试成本。

仔细分析上述新版 EN 14362-1:2012 在样品预处理程序上的变化不难发现,对某些同时使用分散染料和其他染料染色的混纺纺织产品而言,其考核要求其实是更为严苛了。之前采用两种方法分别测试时,完全可能因两个结果都不超标而被判定为合格,但现在将两种方法合二为一,原先两种方法的测试结果有可能会因叠加(不是两种方法测试结果的简单相加)而使结果超标,产品被判定为不合格。



4 涉嫌偶氮着色剂的禁用与限用

如前文所述,德国政府最初的规定,是将是否检出作为样品是否使用了违禁的偶氮着色剂的判定依据,但后来又改为以 30 mg/kg 作为判定的界线,并被欧盟法规一直沿用至今。

按一般的理解,禁止使用某种物质,则意味着该种物质在检测中一旦超过检出限而被检出,即属违禁;而如果是限制使用,则在给出限制使用的范围的同时,还会给出一个限量要求,如果超出了限量,则也属违规。根据欧盟 2002/61/EC 指令,禁止在纺织品和皮革制品上使用可能还原出一种或多种致癌芳香胺的偶氮着色剂,并执行指定的 3 个配套的检测方法。但鉴于各成员国在执行 2002/61/EC 中存在某些不协调的现象,欧盟于 2004 年 2 月 24 日又发布 2004/21/EC 指令,该指令除了确认三个测试方法标准之外,再

次重申了以 30 ppm 作为判定是否使用了禁用偶氮着色剂的规定。这里面似乎是自相矛盾的,既然是禁用,又为何要再给出一个限量值呢?事实上,按目前普遍采用的 GC/MS 或 HPLC/DAD (或 HPLC/MS) 分析技术,其检出限完全可以达到 5ppm 的水平,那为什么要将限量值放宽到 30 ppm 呢?

在一次由十多个国际知名品牌召集的研讨会上,曾有一个法国专家煞有介事地说,根据欧盟科学家的大量研究,证明那些致癌芳香胺的检出浓度低于 30 ppm 时,对人体是无害的,高于 30 ppm 时则存在巨大的风险,但笔者对此当场提出质疑。事实上,这样的说法是毫无依据的,也与事实不符。最早德国在制订染色纺织品上禁用偶氮染料检测的暂行方法时,笔者也正好在牵头研究制订中国的纺织品上禁用偶氮染料检测方法国家标准,双方进行了密集的沟通和技术协调,在进行了大量的验证试验的基础上,德国最终将薄层层析(TLC 和 HPTLC)技术、毛细管电泳(CE)技术、气相色谱/质谱联用技术(GC/MS)和高效液相色谱/二极管阵列检测技术(HPLC/DAD)并列纳入致癌芳香胺的定性和定量检测技术的选项之中,而中国的纺织品上禁用偶氮染料检测方法标准最终采用了 GC/MS 技术、HPLC/DAD 技术和 TLC 技术,CE 技术因在中国并不普及而未纳入。在讨论中,我们原打算将灵敏度相对较低,且因操作原因可能存在较大不确定度的 TLC 方法作为标准方法推荐,而 GC/MS 和 HPLC/DAD 的检出限已经可以达到 5 ppm,但德方坚持将 TLC 和 CE 技术纳入选项之一。德方这样做的目的是考虑到在着色剂生产、纺织品印染加工、纺织品贸易的各个供应链管理环节中,各方都有责任和需求而采用这个标准,只是采用 GC/MS 或 HPLC/DAD 技术的成本相对较高,而将“平民化”的 TLC 和 CE 技术也纳入其中,非常有利于标准的推广实施。但由于 TLC 和 CE 技术的检测灵敏度相对较低,只能达到 20~30 ppm(相对于试样)的水平,再加上部分被使用的染料结构本身并不含有致癌芳香胺,所以由于分析技术本身的原因,在涉嫌芳香胺的浓度很低时,会出现假阳性的结果,从而造成误判。因而德国,乃至以后的欧盟,在其制订的法规或标准中,都将 30 ppm 作为判定是否使用了禁用偶氮着色剂的依据。显然,欧盟的立法意图是“禁用”,而非“限用”,这还可以从上面提到的新版 EN 14362-1:2012 将所有着色剂一并纳入还原程序,使控制更为严苛和下面将谈到的取样规则和专门针对着色剂产品的测定程序得到充分的印证。

5 我国现行两个相关标准的探讨

在讨论“禁用”还是“限用”的问题时,反观目前我国的两个相关标准,不免会引出一些思考和建议,希望引起各方的关注。

2001 年,中国国家标准化管理部门下达了研究起草具有法规属性的国家强制标准《染料产品中有毒芳香胺的限量与检测方法》的计划。制订该标准的目的,在于顺应国际绿色消费潮流,满足国内外市场的发展需求,从源头上规范中国染料产品的开发与生产,为下游的染料应用方提供更安全的产品。该标准的起草过程中,标准的归口单位和起草单位曾多次组织由染料生产、应用、科研、经销和检验等方面的专家参加的专题研讨会,就当时国内染料生产的实际状况和产品质量水平、标准制订的原则和依据、检测方法制订的技术路线、检测方法的技术条件和染料产品中有毒芳香胺的限量等重要内容进行了广泛和深入的探讨和研究。2004 年 11 月 23 日,国家强制标准 GB19601-2004《染料产品中 23 种有毒芳香胺的限量及测定》由国家质量监督检验检疫总局和国家标准化管理委员会正式发布,并于 2005 年 12 月 1 日起施行。在该标准的研究中,工作的重心主要集中在选择和确定合适的分析技术条件,以确保检测的准确度和精密性。但对于作为强制标准最重要的有毒芳香胺的限量值问题,GB19601-2004 却着墨不多,仅表述为“染料等产品中所含的各种有毒芳香胺的含量

(质量分数)应≤150 mg/kg,其中染料制品中的液状染料、染料色浆等的有毒芳香胺的限量应按其固含量进行折算”。这“≤150 mg/kg”的限量值的规定,虽然有对近 100 种染料或染料中间体可裂解出的有毒芳香胺的实际检测结果作为支撑,但更多的是根据欧盟法规对纺织或皮革制品上不得使用可裂解还原出>30 ppm 的致癌芳香胺的偶氮染料的规定,然后根据染色的纺织或皮革产品上染料的使用量折算过来,当染料产品中可裂解出的有毒芳香胺含量≤150 mg/kg 时,可以确保最终使用这些染料的产品有毒芳香胺的检出不会超过 30 ppm 而确定的。显然,这与不得生产、销售和某些可能还原出致癌芳香胺的偶氮着色剂的立法初衷是不吻合的,不免使人联想起“眼不见为净”的“鸵鸟政策”。事实上,如果允许在染料中存在≤150 mg/kg 的致癌芳香胺,则会对染料的生产、运输和使用环节的环境和操作人员的健康带来很大的风险。

对于这个问题,新版 EN 14362-1:2012 中的附录 F(规范性附录)《着色剂—某些芳香胺的测定方法》专门给出了针对着色剂样品的测试程序,除了规定直接从着色剂样品取样 200 mg,以及无需萃取程序之外,其他的程序及相关的分析技术条件与测试纺织样品无异,结果的判定原则也完全相同,即以 30 mg/kg 作为是否合格的判定依据,其“禁用”的立法理念得到了强化,且显然与 GB 19601-2004“能通过检测即可”的姑息观念完全不同。不知 GB 19601-2004 在修订时对其之前的立法理念是否会做相应的调整。

另一个存在广泛争议的是已于 2012 年 9 月 1 日开始实施的中国国家标准 GB/T17592-2011《纺织品 禁用偶氮染料的测定》,这是该标准自 1998 年首次发布后的第二次修订。该标准在这些年的修订和演化过程中,由于一些非理性和非技术性的原因,在理念和思路上与禁止生产、销售和某些可能还原出致癌芳香胺的偶氮着色剂的立法初衷渐行渐远,在技术要求上也由同而异。在全球经济一体化的大背景下,这样的变化态势显然是值得理性思考和商榷的。



争议的焦点为是否要对用分散染料染色的纺织产品采取单独的萃取预处理。

1995 年 5 月,在德国政府尚未推出其第一个《染色纺织品上禁用偶氮染料检测的暂行办法》之前,中国国家质量技术监督局就已立项开始对纺织品上禁用偶氮染料检测方法标准的研究。1998 年 11 月,推荐性国家标准 GB/T 17592-1998《纺织品 禁用偶氮染料检测方法》发布,这一标准包括三个部分:GB/T17592.1-1998《纺织品 禁用偶氮染料检测方法 气相色谱/质谱法》、GB/T17592.2-1998《纺织品 禁用偶氮染料检测方法 高效液相色谱法》、GB/T17592.3-1998《纺织品 禁用偶氮染料检测方法 薄层层析法》。

该系列标准与 1997 年以前的德国方法基本相同,且有自己的特色,但在德国政府对原有的方法几经修改以后,该系列标准并未被及时修订,从而使其与当时国际通行的三个德国的官方方法及此后推出

的三个欧盟在技术内容和条件上存在一定的差异。2006年，中国纺织品标准化技术委员会基础分会一致同意，对原三个纺织品上禁用偶氮染料检测方法国家标准作出重大修改，使之在技术条件上与欧盟新的标准接轨。修订后的标准由三个合并为一个，标准编号和名称基本不变，为 GB/T17592-2006《纺织品禁用偶氮染料的测定》。

原有的三个标准，是按不同的定性和定量分析方法分类，但样品的预处理完全一致，且都只适用于天然纤维和再生纤维素纤维的染色产品，因而在本质上与欧盟的 EN 14362-1:2003 相类似，但样品的预处理方法与 EN 标准在技术条件和操作程序上存在较大的差异，尽管在有些处理步骤的设计上更能符合分析化学的基本原理。鉴于纺织品上禁用偶氮染料的检测方法本身是一种相对方法，方法的结果与样品的预处理方法密切相关，因而 GB 标准方法与 EN 标准方法所得结果很难有可比性。另一方面，由于没有专门为染色涤纶这类很难直接将染料从纤维中剥离出来的产品设计特殊的预处理方法，也没有单独的测试方法标准可以遵循，因此国内之前对不管什么纤维材料或染色方法的样品实际上都采用了同样的预处理方法，其检测结果显然会与分别采用 EN 14362-1:2003 和 EN 14362-2:2003 方法存在明显的差异。诚然，作为一种相对方法，且原 GB 标准在方法的设计上也并无明显的缺陷，我们完全可以只对原有的标准进行进一步的完善和补充即可。但中国作为一个纺织品服装的出口大国，且行业的国际依存度居高不下，中国要在国际纺织品服装贸易市场保持自己的市场份额，采用国际通行的标准势在必行。

但遗憾的是，一些非理性和非技术的理念在 GB/T17592-2006 版标准的修订中占据了主导地位，如认为中国的标准无需与欧盟标准接轨，增加单独的萃取处理方法会增加测试成本，用氯苯萃取会恶化实验室环境条件，而且用氯苯萃取不符合纺织产品的实际使用环境条件，没有必要等等。权衡的结果，是将萃取处理方法单独作为规范性附录列入标准，以供有需要时采用，而对在国内市场销售的纺织产品，除了涤纶产品按附录 B 的方法进行萃取预处理之外，其他纺织产品（包括混纺产品）都可以不采用单独的萃取程序。而这次 GB/T17592-2011 版的修订，则更是强化了这些理念，甚至将萃取程序从规范性附录改为资料性附录列入标准，这意味着，在中国市场，除非客户有需求，不管纺织产品使用何种纤维材料和着色剂，都只需用不经萃取的方法来检测禁用的偶氮着色剂即可。当然，作为在中国境内适用的国家推荐性标准，作出这样的规定也行。但对于在全球经济一体化大背景下国际依存度仍很高的中国纺织业而言，这样的做法并不能免除大部分出口产品生产企业必须遵循国际通行标准的责任，甚至会引起一些不必要的混淆和误判，而越来越多进入中国市场的国外产品倒反而可以免除他们原本应该并且已经在承担的责任。



事实上，我们在标准化的过程中是否要与国际或国际通行标准接轨的问题已经无需再做过多的讨论，在我们的纺织业仍高度依赖国际市场，出口与进口比例仍十分悬殊（几乎是 10:1）的情况下，要获得国际话语权是一个渐进的过程，引进和消化吸收国际上先进的理念和技术对加快中国纺织业的产业升级，实现中国由纺织大国向纺织强国的转变，具有重要意义。

具体到有关用分散染料染色的部分化学纤维制品是否需要先经萃取，而后再还原和分析的问题，认为萃取条件与实际使用环境不符，不必采用的想法，其实在技术上的依据是不充分的。虽然用分散染料染色的纺织纤维及产品，其耐摩色牢度相对较好，但其附着在纤维表面的染料仍会在日常的穿着或使用过程中与人体接触。与此同时，附着在纤维表面下面的染料（分散染料染色的纤维大多是“环染”，染料大部分都集中分布在纤维表面下面的浅表部位）有一个逐渐向纤维表层迁移的过程，从而“源源不断”地发生与人体接触。如果所使用的分散染料是含有致癌芳香胺的偶氮染料，但因为未采用萃取的预处理方式而未将其纳入监控检测的范围，仍可能对人体带来生态安全的风险，想必这就是为什么要采用看似与实际使用条件相去甚远的氯苯萃取预处理方式对用分散染料染色的纺织产品进行预处理，并根据随后的分析结果来判定是否使用了禁用偶氮着色剂的方法的根本原因。至于使用氯苯萃取会恶化实验室环境的说法则着实让人有些匪夷所思，在分析技术领域，采用有机溶剂，甚至是有毒性的各类试剂的情况比比皆是，是否会恶化实验室环境更多地与所使用的试验装置、设备、实验室的安全管理及操作人员本身有关。如果因所使用的溶剂或试剂有一定的毒性或未能很好地管控而将一些分析技术排除的话，则目前大部分分析测试方法都将“靠边站”。至于测试成本的问题，同时采用两种方法确实会大幅增加测试成本。如果能只用一种方法就能解决问题，对企业而言自然是利好的。现在新版的 EN 14362-1:2012 已经从根本上解决了这个问题，达到了一个两全的效果，对我们来说是否也可以是个借鉴呢？其实，这只要在技术程序上做些简单的调整就可以了。



6 新版 EN 14362-1:2012 中试样的选取

与老版本不同，新版 EN 14362-1:2012 在有关试样的选取方面花费了较多的笔墨。

由于纺织产品本身因组分、纤维材料、色泽等多方面的因素而呈现千姿百态的状况。虽然相关标准对试样的选取给出了原则性的指导意见，但在纺织产品禁用偶氮着色剂检测的实践中，面对各种各样的纺织产品，如何选取试样一直是各实验室经常性遇到的问题。我国相关的标准化归口单位早就注意到了这个问题，并在广泛征求各方意见和专家研究的基础上，由全国纺织品标准化技术委员会基础标



准化分会秘书处发布了非常详细和具体的指导意见，为 GB/T17592 的顺利实施奠定了基础，但因旧版欧盟标准的含糊不清，中国出口纺织产品的检测经常遇到一些麻烦，而这次修订，基本解决了这个问题。

新版 EN 14362-1:2012 提出，在试样的选取时，应注意 4 个重要因素：样品是由哪些部件组成的、各部件的纤维成分、样品是否染色或印花、样品各组分的神色泽。

如果样品是由多个部件组成的，则必须从所有可能与皮肤或口腔直接和长期接触的部件上取样，这些部件可能是：主面料（可能有多种）、里料（可能有多种）、口袋布料（可能有多种）、各种刺绣、装饰、标签（可能有多个）、各种绳带、各种纽扣、人造毛皮和各种缝纫线。如果某些部件（例如标签、缝纫线、小尺寸的刺绣）的质量不能达到测试所要求的试样质量（1g），可能的话，应从多个相同部件上采集试样。如果样品上某种材料的总质量低于 0.5g，这个材料即被定义为次要的成分，因取样量减少，应提醒由于较低的材料同质性而可能具有较大的不确定性。此外，对于质量低于 0.2g 的材料，可以免于检测。

关于针对不同的纤维材料而应采取不同的预处理程序，本文前面已作介绍和讨论，在此不再赘述。不过需再次强调，未经着色的纺织样品无需检测。如果是涂料印花产品，如前所述，无需萃取，直接进入还原程序即可。

关于不同的色泽，所有的色泽都应被测试。为降低成本，最多 3 种色泽可以放在一起测试。这个规定是新的，虽然之前大多数实验室都已经在按此操作，并得到客户的认可，但从“地下”变成合法，还是很有意义的。至于如何选择 3 种色泽测试，应遵循如下规则：

- (1) 从纺织制品的同一部件选择 3 种色泽；
- (2) 如果 3 种色泽来自于纺织制品的不同部位，则必须确保这 3 种色泽来自于由相同种类的纤维材料制成的纺织部件；
- (3) 如果 3 种色泽既非来自纺织制品的相同部位，也非来自相同种类的纺织纤维，则选择这 3 种色泽时应确保按本标准可以使用相同的程序。

取样时应注意，在总质量为 1g 的试样中，每种色泽的取样质量应大致相同。如果混合试样的测试显示任一色泽的结果在 5 mg/kg 至 30 mg/kg 之间，则必须分开测试，因为单独测试一种色泽试样的结果可能超过 30 mg/kg（已兼顾每个试样检测的不确定度）。

7 其他

关于 4-氨基偶氮苯，EN 14362-1:2003 的表述是：会形成 4-氨基偶氮苯的偶氮着色剂，在该标准规定的反应条件下会生成苯胺和 1,4-苯二胺。若没有附加的信息，如所使用的着色剂的化学结构等，无法确定是否存在含 4-氨基偶氮苯的偶氮着色剂。而新版的 EN 14362-1:2012 则表述为：可能形成 4-氨基偶氮苯的偶氮着色剂，在本方法的条件下会产生苯胺和 1,4-苯二胺。限于检出限，只有苯胺可被检测到。因而这类着色剂的存在与否应采用 EN14362-3 方法进行检测。这里面有一个非常重要的细节应被注意到，即在该标准规定的条件下，4-氨基偶氮苯继续还原分解而形成的苯胺和 1,4-苯二胺，但由于 1,4-苯二胺检出限和回收率的原因，很可能只检测到苯胺，而 1,4-苯二胺不一定能被检测到，这与许多实验室的实践结果相吻合。因此，当实验室发现被检样品中含有苯胺时，就应考虑是否应再单独检测 4-氨基偶氮苯的存在与否，而不是等到苯胺和 1,4-苯二胺一起被发现时才追加检测 4-氨基偶氮苯。此外，这里还有一个信息，就是专门针对 4-氨基偶氮苯检测的欧盟标准已经出台，那就是：EN 14362-2:2012。

新版 EN 14362-1:2012 推荐的在还原程序之后 TLC、CE、GC/MS、HPLC/DAD 和 HPLC/MS 等各项定性和定量分析技术的具体技术条件与之前的版本并无太大的变化，加上这些条件仅是被推荐的，并无唯一性，各实验室完全可以根据自身的仪器条件和经验，另外选择分析条件，建议读者参考编者主编的《REACH 法规与生态纺织品》一书。

除了单独针对着色剂本身的检测方法作为附录列入标准之外，新版 EN 14362-1:2012 还将一个不使用硅藻土进行液液萃取的程序作为附录列入标准，供使用者参考。



8 结束语

有关在纺织和皮革制品上禁止使用某些可能还原出致癌芳香胺的偶氮着色剂的要求已经被纳入欧盟 REACH 法规的规范范围，并已在事实上成为全球纺织品服装贸易的最主要技术贸易壁垒，因而，与之相配套的新版 EN 14362-1:2012 的出台具有非常重要的意义，深刻了解该标准的理念、思路和相应的技术要求及其变化，对保持我国纺织品服装出口的稳定和增长具有非常重要的现实意义。与此同时，通过比较分析，也可以对我国目前正在实施的相应标准所存在的问题，有一个比较清晰的认识。



Valued Quality. Delivered.

上 海

电话: 86 21 6120 6060

传真: 86 21 5426 2030

E-mail: textile.shanghai@intertek.com

无 锡

电话: 86 510 8821 4567

传真: 86 510 8820 0428

E-mail: consumergoods.wuxi@intertek.com

杭 州

电话: 86 571 8679 1228

传真: 86 571 8679 0296

E-mail: consumergoods.hangzhou@intertek.com

宁 波

电话: 86 574 8818 3650

传真: 86 574 8818 3657

E-mail: consumergoods.ningbo@intertek.com

天 津

电话: 86 22 8371 2202

传真: 86 22 8371 2205

E-mail: consumergoods.tianjin@intertek.com

青 岛

电话: 86 532 8099 3788

传真: 86 532 8099 3799

E-mail: consumergoods.qingdao@intertek.com

广 州

电话: 86 20 8396 6868

传真: 86 20 8222 8135

E-mail: consumergoods.guangzhou@intertek.com

www.intertek.com.cn

全国免费热线: 800 999 1338