

气相色谱质谱联用法检测纺织品中的禁用偶氮芳香胺

摘要：纺织品样品在柠檬酸盐缓冲溶液的介质中用连二亚硫酸钠还原分解，以产生可能存在的禁用芳香胺，经硅藻土柱净化，洗脱、浓缩定容，采用气相色谱质谱联用法进行分析。

关键词：纺织品 禁用芳香胺 气相色谱质谱联用法

偶氮染料广泛用于各种产品的着色剂，诸如纺织品、纸张、皮革、食品和化妆品等。研究证明，偶氮染料在环境中能以不同途径还原降解为胺类物质，其中有些苯胺、联苯胺衍生物为众所周知的致癌物或怀疑具有致癌性的物质，对人类健康与环境构成极大的影响与危害。

自1996年4月德国正式实施禁用偶氮染料法规以来,对相关检验方法的研究已有不少报道，主要包括HPLC法、GC法、GCMS法和TLC法等。由于GCMS法在定性分析方面具有明显优势，因此目前较为常用。欧盟标准在综合考虑多种因素的基础上，将禁用芳香胺限量定为30 mg/Kg，而GB/T18885-2009《生态纺织品技术要求》则将限量定为20 mg/Kg。

本文利用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra气相色谱质谱联用仪，对规定禁用的偶氮染料进行分析，结果选择性，重复性且线性关系好，定量准确，完全能满足企业及检测机构所要求的精确定量分析的要求。

1. 实验部分

1.1 仪器

日本岛津GCMS-QP2010 Ultra气相色谱-质谱联用仪

1.2 色谱条件

色谱柱：Rtx-5MS 30m x 0.32mm x 0.25 μ m

进样口温度：270

柱温程序：60 (1min)8 /min 210 (12min) 30 /min 300 (5min)

恒线速度：52 cm/sec

不分流进样

进样量：1 μ L

离子源温度：250

色谱-质谱接口温度：290

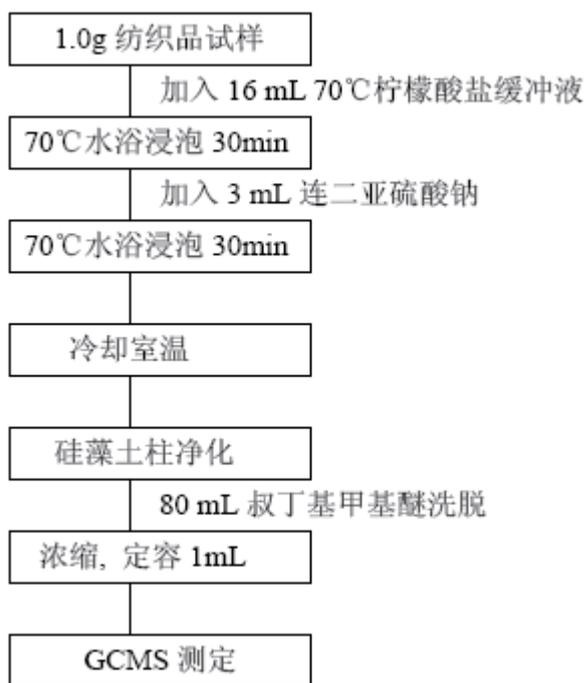
采用SCAN全扫描模式进行定性分析，SIM选择离子模式进行定量分析，选择离子见表1。

表1 23种偶氮芳香胺选择离子

序号	化合物名称	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	邻甲苯胺	106	107, 79
2	2,4-二甲基苯胺/2,6-二甲基苯胺	121	120,106
3	2-甲氧基苯胺	123	108,136
4	对氯苯胺	127	129,65
5	2-甲氧基-5-甲基苯胺	122	137,94
6	4-氯邻甲苯胺	120	141,143
7	2,4-二氨基甲苯	106	121,94
8	2,4-二氨基苯甲醚	122	138,95

9	2,4,5-三氯苯胺	123	197,124
10	2-奈胺	143	115,116
11	5-硝基-邻甲苯胺	152	106,77
12	4-氨基联苯	169	168,141
13	4,4'-二氨基二苯醚	200	171,108
14	联苯胺	184	192,91
15	4,4'-二氨基二苯甲烷	198	106,182
16	邻氨基偶氮甲苯	106	225,134
17	3,3'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯甲烷	226	225,120
18	3,3'-二甲基联苯胺	212	106,196
19	4,4'-二氨基二苯硫醚	216	184,80
20	3,3'-二氯联苯胺	252	254,126
21	4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)	231	266,268
22	3,3'-二甲氧基联苯胺	244	201,229

2. 样品的制备



3. 结果与讨论

3.1 23种偶氮芳香胺标准品色谱图

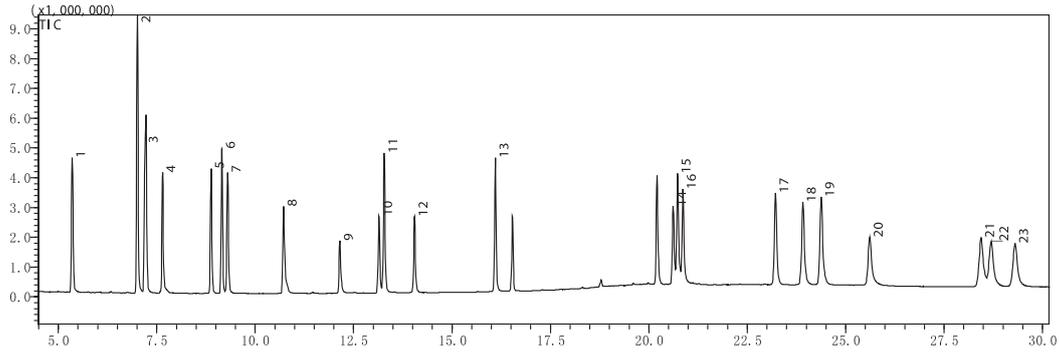
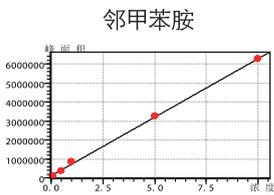


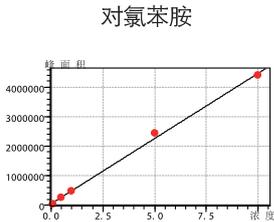
图1 23种偶氮芳香胺的TIC谱图

3.2 标准曲线

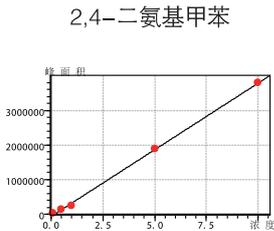
23种偶氮芳香胺混合标准溶液用甲醇配制成一标准储备液，依此标准储备液配制出系列浓度分别为0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 mg/L。以SIM方式采集，得到各组分的标准曲线如下：



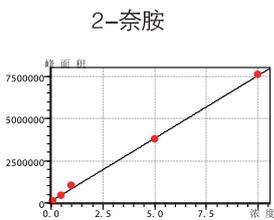
R=0.9994025



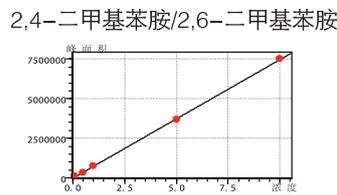
R=0.9984993



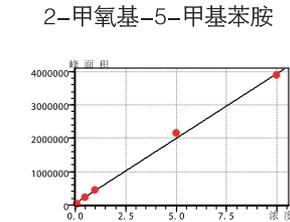
R=0.9996226



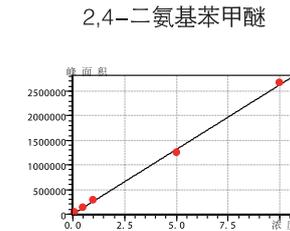
R=0.9993828



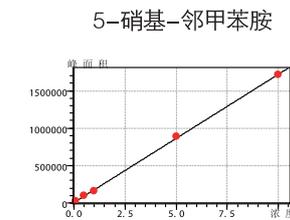
R=0.999925



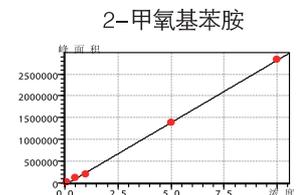
R=0.9987159



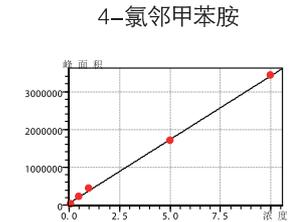
R=0.9993563



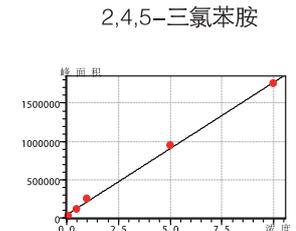
R=0.9997289



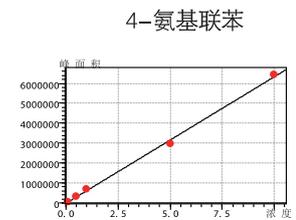
R=0.9994025



R=0.9996932



R=0.9988838



R=0.9992444

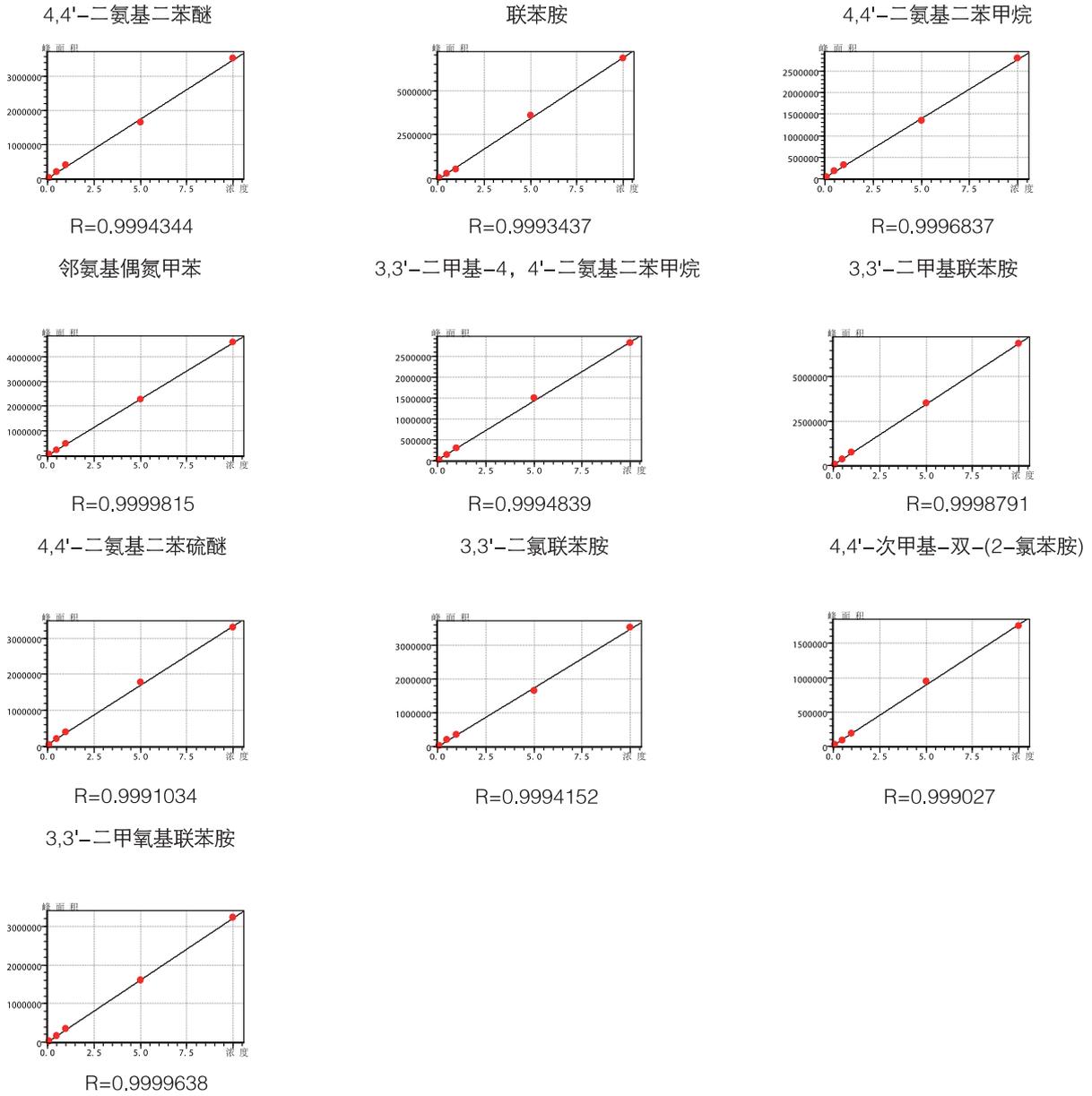


图2 23种偶氮芳香胺标准曲线图

3.3 重复性测试

取1.0 mg/L的芳香胺混合标准溶液进行重复性测试，结果见表2、表3。

表2 23种偶氮芳香胺峰面积重复性结果 (n=6)

化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD(%)
邻甲苯胺	624598	631209	623098	612897	634097	610239	1.54
2,4-二甲基苯胺/2,6-二甲基苯胺	740985	723478	735690	744302	731346	723098	1.10
2-甲氧基苯胺	287098	270234	267908	274139	274639	281034	2.35
对氯苯胺	440987	439834	450231	439870	456023	442301	1.29
2-甲氧基-5-甲基苯胺	376854	383583	381203	378930	390012	381314	1.09
4-氯邻甲苯胺	330231	344025	340129	351943	330567	340981	2.56
2,4-二氨基甲苯	388734	379324	393672	394109	376823	388214	1.50
2,4-二氨基苯甲醚	260341	266890	277398	286316	273189	284311	3.48

2,4,5-三氯苯胺	170456	177934	183214	169457	179305	184369	3.23
2-奈胺	765439	759032	742148	750312	755903	761209	1.42
5-硝基-邻甲苯胺	170934	183029	183450	177341	189020	188570	3.16
4-氨基联苯	644092	635760	650112	662419	645903	660011	1.43
4,4'-二氨基二苯醚	355069	360234	348921	356246	359217	362148	1.32
联苯胺	690124	687746	679217	691022	671862	681001	1.09
4,4'-二氨基二苯甲烷	281203	293741	281937	273692	281093	292213	2.65
邻氨基偶氮甲苯	440982	453346	460213	459267	450210	449683	1.59
3,3'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯甲烷	279864	285012	291055	286721	272018	281346	2.34
3,3'-二甲基联苯胺	692235	686745	681029	701349	710206	689231	1.53
4,4'-二氨基二苯硫醚	320086	310691	322306	331124	319843	320981	2.03
3,3'-二氯联苯胺	350982	342097	344965	35599	361267	356022	3.65
4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)	170320	182045	174691	186851	189932	176503	4.35
3,3'-二甲氧基联苯胺	331023	320987	318764	321097	332345	329763	1.82

表3 23种偶氮芳香胺保留时间重复性结果 (n=6)

化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD(%)
邻甲苯胺	5.393	5.4303	5.3299	5.404	5.401	5.400	0.07
2, 4-二甲基苯胺/2, 6-二甲基苯胺	6.947	6.953	6.951	6.949	6.956	6.949	0.05
2-甲氧基苯胺	7.132	7.138	7.136	7.134	7.142	7.132	0.05
对氯苯胺	7.583	7.587	7.586	7.584	7.592	7.582	0.05
2-甲氧基-5-甲基苯胺	8.826	8.830	8.826	8.826	8.831	8.824	0.03
4-氯邻甲苯胺	9.241	9.245	9.240	9.241	9.245	9.240	0.03
2, 4-二氨基甲苯	10.639	10.647	10.642	10.645	10.643	10.641	0.03
2, 4-二氨基苯甲醚	12.067	12.077	12.075	12.072	12.071	12.070	0.03
2, 4, 5-三氯苯胺	13.082	13.085	13.082	13.085	13.080	13.080	0.02
2-奈胺	13.209	13.216	13.215	13.214	13.212	13.211	0.02
5-硝基-邻甲苯胺	13.968	13.978	13.975	13.972	13.973	13.971	0.02
4-氨基联苯	16.035	16.044	16.041	16.041	16.038	16.040	0.02
4, 4'-二氨基二苯醚	20.533	20.539	20.534	20.534	20.536	20.532	0.01
联苯胺	20.635	20.648	20.646	20.643	20.639	20.638	0.02
4, 4'-二氨基二苯甲烷	20.774	20.781	20.776	20.778	20.774	20.775	0.01
邻氨基偶氮甲苯	23.100	23.109	23.104	23.100	23.099	23.097	0.02
3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯甲烷	23.773	23.784	23.783	23.789	23.779	23.775	0.03
3, 3'-二甲基联苯胺	24.223	24.240	24.232	24.234	24.229	24.224	0.03
4, 4'-二氨基二苯硫醚	25.428	25.436	25.440	25.437	25.431	25.430	0.02
3, 3'-二氯联苯胺	28.201	28.235	28.214	28.220	28.218	28.212	0.04
4, 4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)	28.464	28.488	28.486	28.484	28.467	28.467	0.04
3, 3'-二甲氧基联苯胺	29.038	29.069	29.049	29.052	29.055	29.049	0.03

3.4 检出限、定量限

以3倍信噪比计算23种偶氮芳香胺的检出限，以10倍信噪比计算23种偶氮芳香胺定量限。结果见表4。

表4 23种偶氮芳香胺检出限、定量限

化合物名称	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)
邻甲苯胺	0.002	0.007
2,4-二甲基苯胺/2,6-二甲基苯胺	0.001	0.004
2-甲氧基苯胺	0.003	0.01
对氯苯胺	0.003	0.01
2-甲氧基-5-甲基苯胺	0.003	0.01
4-氯邻甲苯胺	0.003	0.01
2,4-二氨基甲苯	0.003	0.01
2,4-二氨基苯甲醚	0.003	0.01
2,4,5-三氯苯胺	0.005	0.02
2-萘胺	0.002	0.007
5-硝基-邻甲苯胺	0.005	0.02
4-氨基联苯	0.001	0.004
4,4'-二氨基二苯醚	0.005	0.02
联苯胺	0.002	0.007
4,4'-二氨基二苯甲烷	0.003	0.01
邻氨基偶氮甲苯	0.003	0.01
3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	0.005	0.02
3,3'-二甲基联苯胺	0.003	0.01
4,4'-二氨基二苯硫醚	0.006	0.02
3,3'-二氯联苯胺	0.006	0.02
4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)	0.008	0.03
3,3'-二甲氧基联苯胺	0.006	0.02

3.5 回收率测试

称取三份试样各1.0 g，将芳香胺混合标准溶液添加于样品中，添加浓度为1.0 mg/L，按上述方法进行样品前处理，考察方法回收率。回收率测试见表5，各芳香胺的平均回收率在62%~92%之间，符合国家标准规定的要求。

表5 加标回收率结果

化合物名称	1	2	3	平均回收率(%)
邻甲苯胺	88.3	92.1	89.7	90.0
2,4-二甲基苯胺/2,6-二甲基苯胺	88.4	84.7	86.1	86.4
2-甲氧基苯胺	77.7	79.2	75.4	77.4
对氯苯胺	91.4	89.5	93.7	91.5
2-甲氧基-5-甲基苯胺	77.9	80.1	76.5	78.2
4-氯邻甲苯胺	76.1	77.5	78.4	77.3
2,4-二氨基甲苯	62.2	64.9	61.6	62.9
2,4-二氨基苯甲醚	61.8	63.3	64.5	63.2
2,4,5-三氯苯胺	91.6	93.4	89.0	91.3

2-奈胺	88.9	92.4	93.9	91.7
4-氨基联苯	81.5	80.7	83.6	81.9
4,4'-二氨基二苯醚	71.7	73.2	69.0	71.3
联苯胺	84.3	81.9	82.8	83.0
4,4'-二氨基二苯甲烷	86.4	83.9	85.1	85.1
3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	71.8	75.4	72.7	73.3
3,3'-二甲基联苯胺	90.2	93.4	88.7	90.8
4,4'-二氨基二苯硫醚	80.6	77.8	76.9	78.4
3,3'-二氯联苯胺	85.8	83.2	88.1	85.7
4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)	88.9	86.2	84.6	86.6
3,3'-二甲氧基联苯胺	90.8	86.4	85.7	87.6

3.6 样品测试结果

取1 μ L样品溶液进样，得到样品的TIC图及测定结果如下：

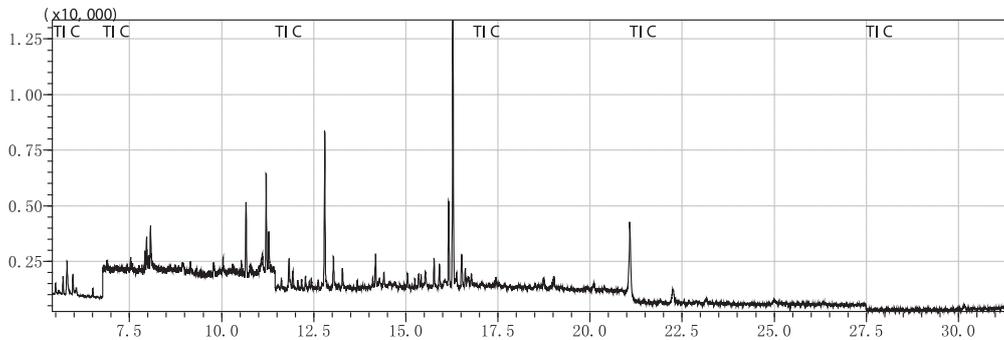


图3 全棉布料样品TIC图

表6 全棉布料样品结果

化合物名称	保留时间 (min)	定量离 (m/z)	含量 (mg/Kg)
邻甲苯胺	5.393	106	未检出
2,4-二甲基苯胺/2,6-二甲基苯胺	6.947	121	未检出
2-甲氧基苯胺	7.132	123	未检出
对氯苯胺	7.583	127	未检出
2-甲氧基-5-甲基苯胺	8.826	122	未检出
4-氯邻甲苯胺	9.241	120	未检出
2,4-二氨基甲苯	10.639	106	未检出
2,4-二氨基苯甲醚	12.067	122	未检出
2,4,5-三氯苯胺	13.082	123	未检出
2-奈胺	13.209	143	6.13
5-硝基-邻甲苯胺	13.968	152	未检出
4-氨基联苯	16.035	169	未检出
4,4'-二氨基二苯醚	20.533	200	未检出
联苯胺	20.635	184	未检出
4,4'-二氨基二苯甲烷	20.774	198	未检出

邻氨基偶氮甲苯	23.100	106	未检出
3,3'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯甲烷	23.773	226	未检出
3,3'-二甲基联苯胺	24.223	212	未检出
4,4'-二氨基二苯硫醚	25.428	216	未检出
3,3'-二氯联苯胺	28.201	252	未检出
4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)	28.464	231	未检出
3,3'-二甲氧基联苯胺	29.038	244	未检出

3.7 讨论

采用岛津公司生产的最新的GCMS-QP2010 Ultra气相质谱联用仪，对规定禁用的偶氮染料进行分析，结果选择性，重复性且线性关系好，定量准确，完全能满足企业及检测机构所要求的精确性定量分析的要求。