

GCMS 法测定纺织品中 6 种喹啉类化合物含量

GCMS-503

摘要： 本文采用溶剂超声提取，利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了 6 种喹啉类化合物含量的检测方法。结果表明，在 0.05~2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内，6 种喹啉类化合物线性、重复性良好，样品加标回收率良好。该方法完全满足定量检测分析的要求。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 纺织品 喹啉类化合物

技术特点：

- ❖ 采用超声萃取前处理方法，操作简单
- ❖ 采用 SIM 方式采集，灵敏度高，抗干扰能力强。

喹啉类化合物，是喹啉、异喹啉及其取代物总称，主要用于纺织品染料、药物的合成。

纺织品在印染过程中，由于原料带入、副反应发生或人为添加等原因，都可能会导致喹啉类物质的生成或残留。根据报道，在一些染料品种中，如分散橙 29 和直接黄 22 等，都曾发现过游离喹啉的存在。

喹啉类化合物长期接触进入人体，产生致畸、致癌、致突变的风险。在 2018 年，欧盟 ECHA 已将喹啉列为 CMR 物质，受到 REACH 附录 XVII 的限制。喹啉含量超过 50 mg/kg 的纺织产品将不得投放到市场。国际生态纺织品协会也将喹啉列入最新发布的 Oeko-Tex

standard 100 标准限制名单中，限量值为 50 mg/kg。目前，我国暂没有关于喹啉类物质的强制标准。

我国作为纺织业大国，长期受到国际贸易的壁垒的影响。为了提升我国纺织产业的在国际市场中的竞争力，中国海关总署于 2022 年 3 月发布了行业标准 SN/T 5429-2022 《进出口纺织品喹啉类化合物的测定》。

本文参考 SN/T 5429-2022 标准，采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了 6 种喹啉类化合物的检测方法。该方法的灵敏度高、准确性、重复性好，选择性强，符合 SN/T 5429-2022 检测标准的要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

1.2 分析条件

色 谱 柱：	SH-Rtx-wax, 30 m×0.25 mm×0.25 μm
柱 温 程 序：	60°C (1min)_30°C /min _120°C _4°C /min _180°C _30°C /min _240°C (3 min)
进 样 口 温 度：	240°C
载 气 控 制 方 式：	恒线速度
线 速 度：	36.5 cm/s
进 样 方 式：	不分流进样
进 样 量：	1 μL
离 子 化 方 式：	EI
离 子 源 温 度：	230°C
色 谱 质 谱 接 口 温 度：	240°C
采 集 模 式：	SIM, 化合物信息见表 1

■ 样品前处理

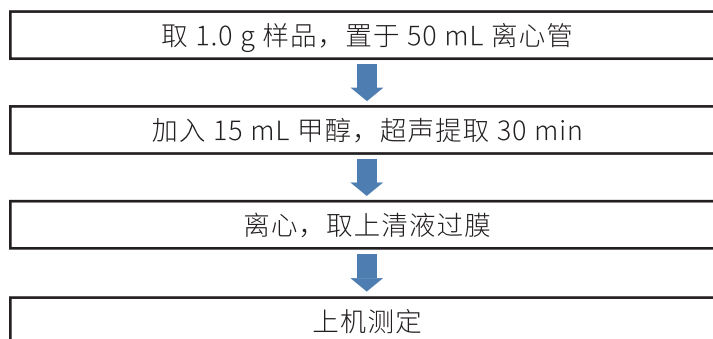


图 1 前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准品溶液色谱图

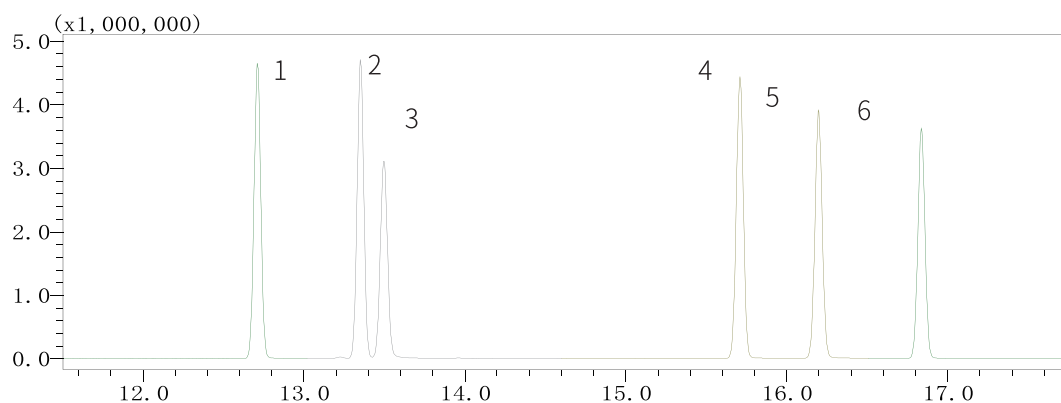


图 2 标准溶液色谱图 (2.0 $\mu\text{g/mL}$)

表 1 喹啉类化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	喹啉	Quinoline	91-22-5	12.705	129	102 ; 128 ; 130
2	2- 甲基喹啉	2-Methylquinoline	91-63-4	13.345	143	115 ; 128 ; 142
3	异喹啉	Isoquinoline	119-65-3	13.490	129	102 ; 128 ; 130
4	2,6- 二甲基喹啉	2,6-Dimethylquinoline	877-43-0	15.705	157	115 ; 142 ; 156
5	4- 甲基喹啉	4-Methylquinoline	491-35-0	16.195	143	89 ; 115 ; 142
6	2,4- 二甲基喹啉	2,4-Dimethylquinoline	1198-37-4	16.835	157	115 ; 142 ; 156

3.2 标准曲线及检出限

用甲醇为溶剂配制喹啉类标准曲线溶液，浓度为 0.05、0.2、0.5、1.0、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 。以峰面积为纵坐标，浓度为横坐标建立标准曲线。化合物质量色谱图及标准曲线信息如下。

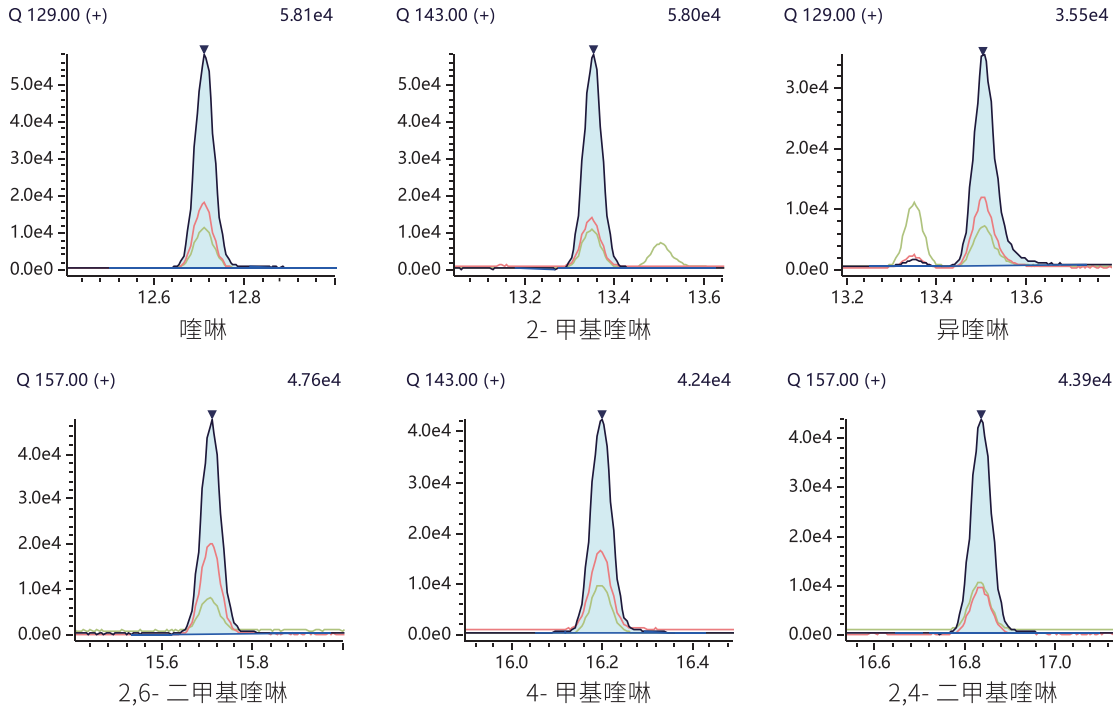


图 3 化合物质量色谱图

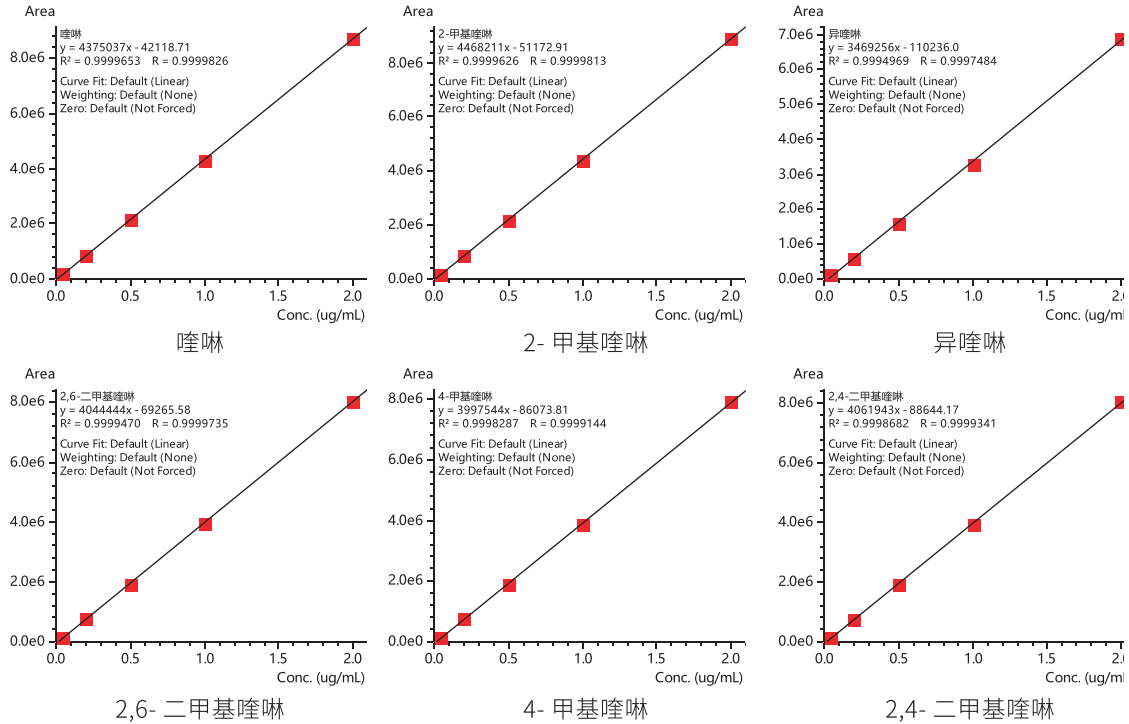


图 4 6种喹啉化合物标准曲线

取浓度为 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 标液，以 3 倍信噪比方式计算仪器检出限，结果见表 2。

表 2 6 种喹啉化合物标准曲线线性关系及检出限

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
1	喹啉	0.9999	0.0012
2	2- 甲基喹啉	0.9999	0.0003
3	异喹啉	0.9997	0.0007
4	2,6- 二甲基喹啉	0.9999	0.0012
5	4- 甲基喹啉	0.9999	0.0011
6	2,4- 二甲基喹啉	0.9999	0.0004

3.3 重复性测试

取浓度为 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液，连续进样 6 针，计算峰面积 RSD，考察仪器重复性，测定结果见表 3。

表 3 重复性结果

No.	化合物名称	峰面积						RSD%
		平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	
1	喹啉	185790	183905	182700	183514	180802	179679	1.21
2	2- 甲基喹啉	174040	171465	167191	168325	167184	167054	1.71
3	异喹啉	136174	137163	131356	132435	128934	124405	3.58
4	2,6- 二甲基喹啉	144496	143629	138393	138790	140113	138490	1.94
5	4- 甲基喹啉	145950	146268	142020	141333	140087	137869	2.32
6	2,4- 二甲基喹啉	135821	134267	130476	130426	129437	127573	2.36

3.4 实际样品结果及加标回收率测试

称取 1.0 g 纺织品样品，加入目标物至含量为 20 mg/kg，按上述步骤前处理后上机测定，测定喹啉类物质含量结果。平行实验 3 次，考察方法回收率。

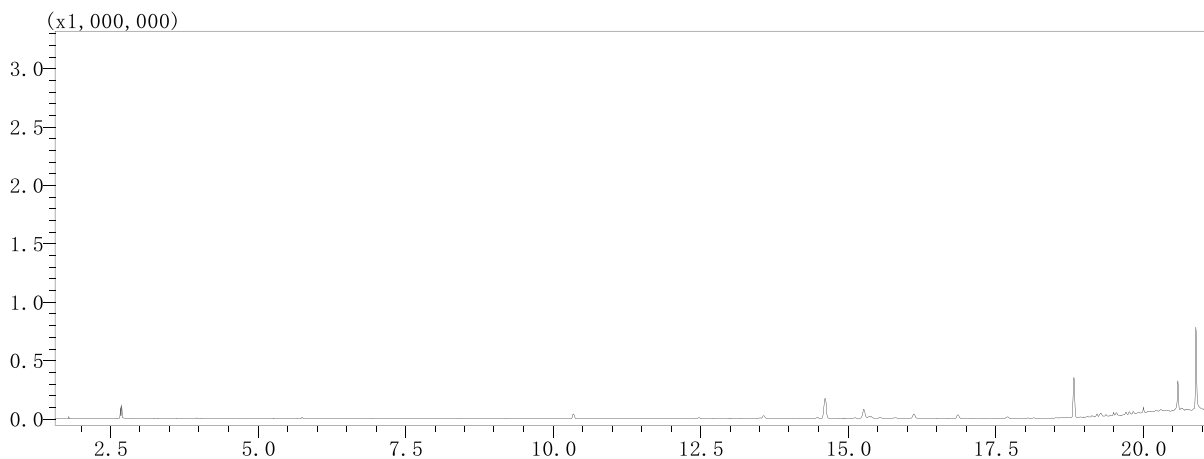


图 5 样品色谱图

表 4 样品及加标回收率测定结果

No.	化合物名称	样品结果 (mg/kg)	测定结果 (mg/kg)			加标回收率 (%)
			平行 1	平行 2	平行 3	
1	喹啉	N.D.	20.996	21.598	21.596	106.98
2	2- 甲基喹啉	N.D.	20.809	21.424	21.410	106.07
3	异喹啉	N.D.	23.377	23.683	23.686	117.91
4	2,6- 二甲基喹啉	N.D.	21.323	22.063	21.821	108.68
5	4- 甲基喹啉	N.D.	21.442	22.234	22.159	109.73
6	2,4- 二甲基喹啉	N.D.	22.212	22.664	22.460	112.23

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了纺织品中喹啉类化合物的检测方法。在 0.05~2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内，各化合物标准曲线相关系数均在 0.999 以上；标准溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 小于 4%；实际样品加标回收率在 106.07%~117.91% 之间。本方法满足标准 SN/T 5429-2022 的要求，可作为纺织品喹啉类化合物检测之参考。

岛津应用云

