

GCMS 法测定纺织品中 24 种禁用可分解芳香胺含量

GCMS-583

摘要：偶氮染料是一类应用极广的着色剂，但部分偶氮染料可能分解出致癌芳香胺，此类偶氮染料被定义为禁用偶氮染料，而此类芳香胺即禁用可分解芳香胺。本文采用岛津 GCMS-QP2050 气质联用仪建立了纺织品中 24 种禁用芳香胺的检测方法。在 1~50 mg/L 浓度范围内，各组分线性良好，相关系数均在 0.998 以上；取浓度为 1 mg/L 的标准溶液连续进样 6 次，各组分峰面积的相对标准偏差均小于 6%，精密度良好。本方法操作简单，分析速度快，适用于纺织品中禁用可分解芳香胺的检测。

关键词：气相色谱质谱联用仪 纺织品 偶氮染料 芳香胺

技术特点：

- ❖ 参考标准方法并进行方法优化，异构体分离度良好。
- ❖ 新增同位素内标联苯胺-d8，用于易检出物质联苯胺的内标，联苯胺定量结果更准确。

偶氮染料是一类含偶氮基两端连接芳基的有机化合物。其应用十分广泛，主要原因有三，首先是在各类印染工艺中应用很广，其次是偶氮着色剂颜色俱全，最后是各种类型的染料中都含有偶氮结构。然而某些偶氮染料在某些情况下会分解出致癌的芳香胺。因此须对此类染料进行监察。

本文参考 GB/T 17592-2024 《纺织品 禁用偶氮染料的测定》中的气质联用法，使用岛津 GCMS-QP2050 气质联用仪，建立了纺织品中 24 种禁用可分解芳香胺测定方法。实验结果表明，该方法线性及重复性好，可用于纺织品中禁用可分解芳香胺的测定。

■ 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2050

1.2 分析条件

色谱柱：	Rtx-35, 60 m×0.32 mm ×0.5 μm		
柱温程序：	60°C (1 min)_30°C /min_150°C (4min)_10°C /min_210°C (2 min)_10°C /min_280°C (17 min)		
进样口温度：	260°C	分流比：	5:1
进样方式：	分流进样	进样量：	1 μL
载气控制方式：	恒线速度	采集模式：	SIM, 具体化合物信息见表 1
线速度：	40 cm/s	接口温度：	280°C
离子源温度：	230°C		

■ 样品前处理

称取 1 g 试样并剪碎放入反应器



加入 15 mL 柠檬酸盐 - 氢氧化钠缓冲溶液

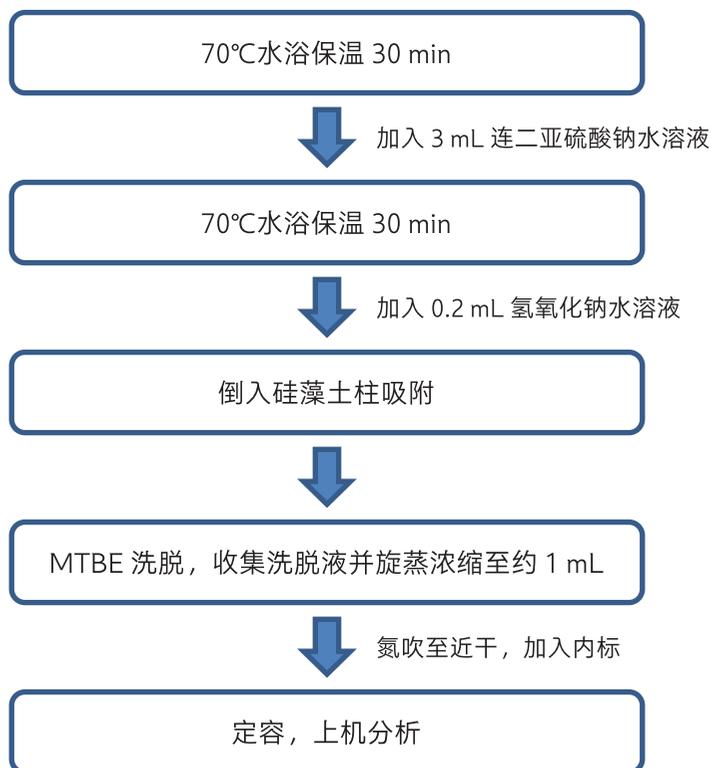


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

标准品色谱图和化合物信息分别见图 2 和表 1。

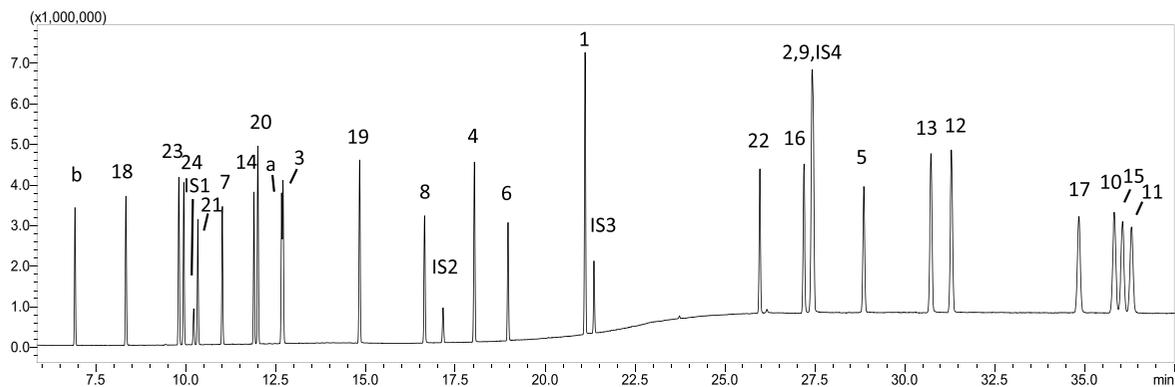


图 2 24 种芳香胺色谱图（浓度 50 mg/L）

表 1 化合物信息

No.	中文名称	英文名称	ISTD 组	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	4-氨基联苯	4-aminobiphenyl	3	92-67-1	21.121	169	115, 141
2	联苯胺	benzidine	4	92-87-5	27.468	184	156, 167

3	4- 氯邻甲苯胺	4-chloro-o-toluidine	3	95-69-2	12.719	141	106, 143
4	2- 萘胺	2-naphthylamine	2	91-59-8	18.041	143	115, 116
5	邻氨基偶氮甲苯	o-aminoazotoluene	3	97-56-3	28.873	225	106, 134
6	5- 硝基 - 邻甲苯胺	5-nitro-o-toluidine	3	99-55-8	18.977	152	79, 106
7	对氯苯胺	4-chloroaniline	3	106-47-8	11.030	127	65, 129
8	2,4- 二氨基苯甲醚	2,4-diaminoanisole	3	615-05-4	16.656	138	95, 123
9	4,4'- 二氨基二苯甲烷	4,4'-diaminodiphenylmethane	3	101-77-9	27.427	198	182, 197
10	3,3'- 二氯联苯胺	3,3'-dichlorobenzidine	3	91-94-1	35.842	252	154, 254
11	3,3'- 二甲氧基联苯胺	3,3'-dimethoxybenzidine	3	119-90-4	36.321	244	201, 229
12	3,3'- 二甲基联苯胺	3,3'-dimethylbenzidine	3	119-93-7	31.311	212	180, 196
13	3,3'- 二甲基 -4,4'- 二氨基二苯甲烷	3,3'dimethyl-4,4'- diaminobiphenylmethane	3	838-88-0	30.743	226	120, 211
14	2- 甲氧基 -5 甲基苯胺	2-methoxy-5-methylaniline	3	120-71-8	11.910	137	94, 122
15	4,4'- 亚甲基 - 二 - (2- 氯苯胺)	4,4'-methylene-bis-(2-chloro- aniline)	3	101-14-4	36.070	266	231, 268
16	4,4'- 二氨基二苯醚	4,4'-oxydianiline	3	101-80-4	27.209	200	108, 171
17	4,4'- 二氨基二苯硫醚	4,4'-thiodianiline	3	139-65-1	34.857	216	124, 184
18	邻甲苯胺	o-toluidine	1	95-53-4	8.350	107	77, 106
19	2,4- 二氨基甲苯	2,4-diaminotoluene	3	95-80-7	14.849	122	105, 121
20	2,4,5- 三甲苯胺	2,4,5-trimethylaniline	3	137-17-7	12.020	135	120, 134
21	邻氨基苯甲醚	o-anisidine	3	90-04-0	10.349	123	80, 108
22	4- 氨基偶氮苯	4-aminoazobenzene	3	60-09-3	25.982	92	120, 197
23	2,4- 二甲基苯胺	2,4-xylidine	1	95-68-1	9.822	121	106, 120
24	2,6- 二甲基苯胺	2,6-xylidine	1	87-62-7	9.958	121	106, 120
a	1,4- 苯二胺	1,4-phenylenediamine	1	106-50-3	12.679	108	80, 81
b	苯胺	aniline	1	62-53-3	6.932	93	65, 66
ISTD1	萘 -d8	naphthalene-d8	1	1146-65-2	10.232	136	108, 134
ISTD2	2,4,5- 三氯苯胺	2,4,5-Trichloroaniline	2	636-30-6	17.170	195	197, 199
ISTD3	蒽 -d10	anthracene-d10	3	1719-06-8	21.369	188	160, 184
ISTD4	联苯胺 -d8	benzidine-d8	4	92890-63-6	27.398	192	164, 193

注：根据 GB/T 17592-2024《纺织品 禁用偶氮染料的测定》附录 B 中表 B.1 的备注，经方法检测，邻氨基偶氮甲苯（5#）分解为邻甲苯胺（18#）；5-硝基-邻甲苯胺（6#）分解为2,4-二氨基甲苯（19#）；4-氨基偶氮苯（22#）分解为苯胺（b）和/或1,4-苯二胺（a），如测定的苯胺和/或1,4-苯二胺含量≥5mg/kg，应重新按照标准 GB/T 23344 进行测定。

3.2 标准曲线、检测限及重复性

精确移取 24 种芳香胺标准储备液, 用乙腈稀释, 配制浓度为 1、5、10、20、30、50 mg/L 的系列标准工作液。各浓度点含内标物 ISTD1~ISTD3 浓度均为 10 mg/L, ISTD4 浓度为 5 mg/L。以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标进行线性拟合, 制作标准曲线, 标准曲线见图 3, 部分化合物的质量色谱图见图 4, 线性相关系数见表 2。

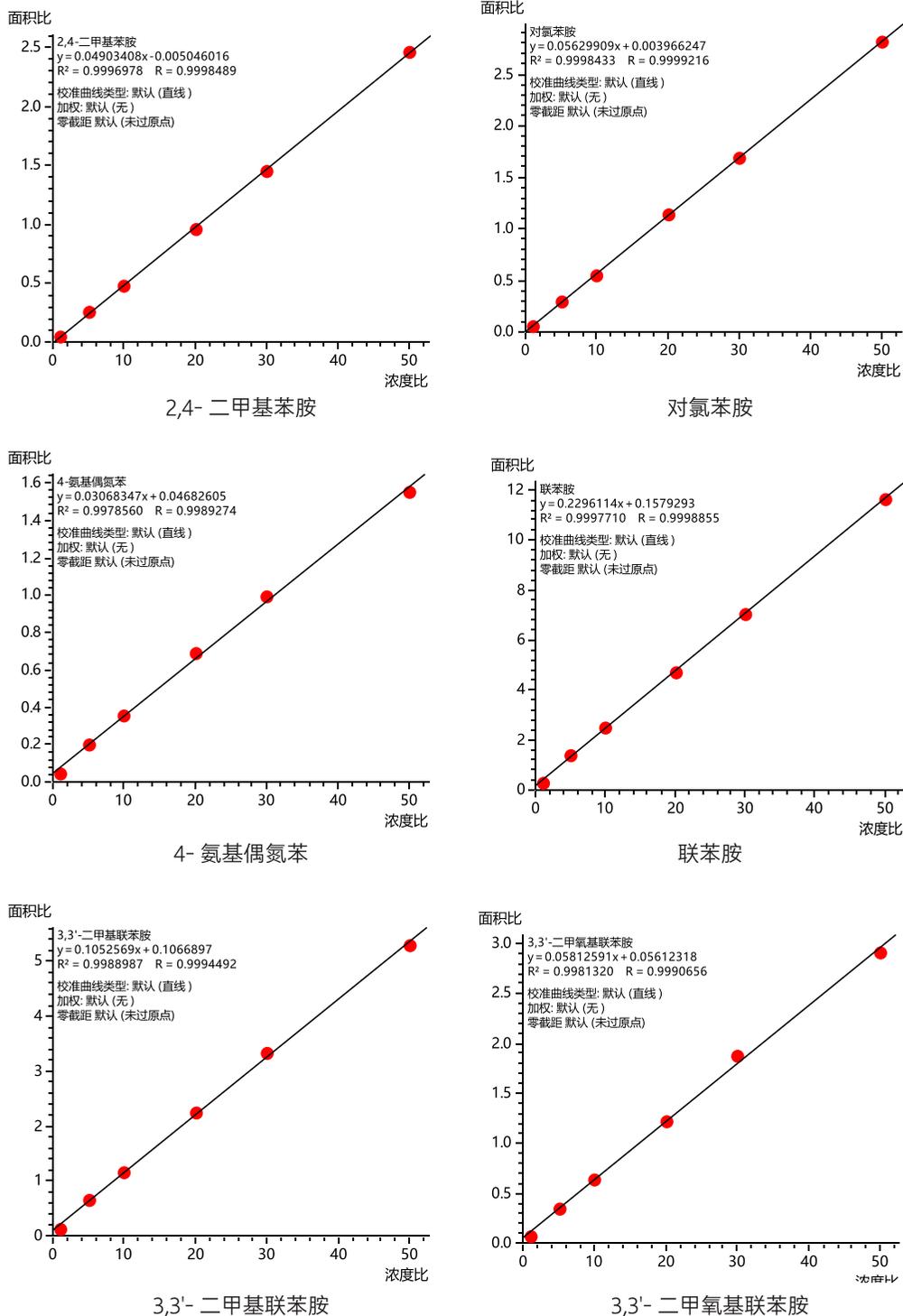


图 3 部分芳香胺标准曲线

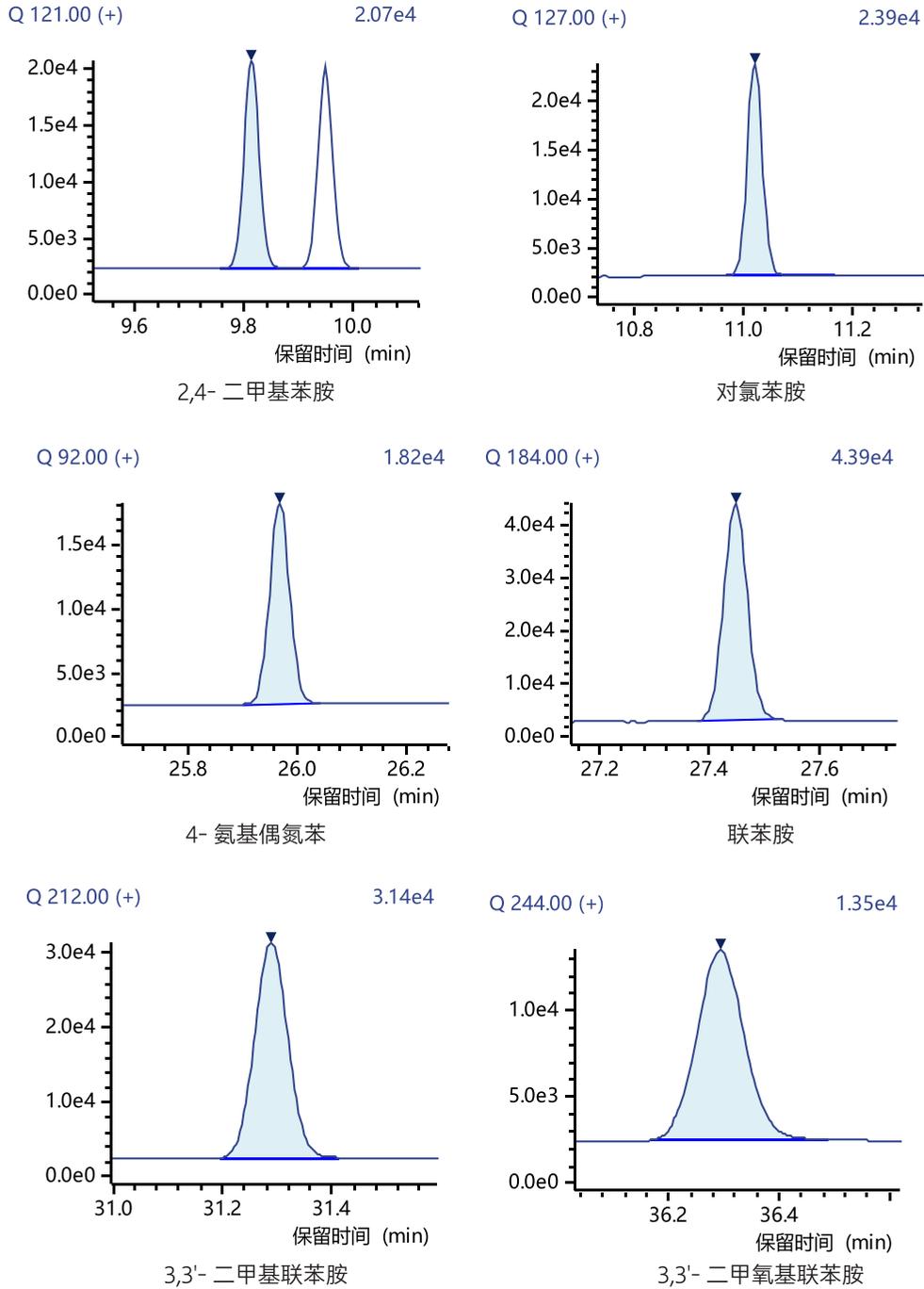


图 4 部分芳香胺质量色谱图 (1 mg/L)

根据 1 mg/L 标样数据, 以 3 倍信噪比计算各目标组分的仪器检出限。取 1 mg/L 标准溶液, 连续进样 6 次, 以考察仪器重复性, 具体结果见表 2。

表 2 线性相关系数、仪器检出限、仪器重复性及回收率

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	平均回收率 (%)	回收率要 求 (\geq)
1	4-氨基联苯	0.9994	4.34	4.14	88.5	70
2	联苯胺	0.9998	4.50	4.16	80.5	70
3	4-氯邻甲苯胺	0.9999	1.74	4.91	81.6	70
4	2-萘胺	0.9991	1.59	4.83	70.0	70
5	邻氨基偶氮甲苯	0.9997	7.24	4.54	/	/
6	5-硝基-邻甲苯胺	0.9996	29.35	3.86	/	/
7	对氯苯胺	0.9999	0.95	5.56	79.7	70
8	2,4-二氨基苯甲醚	0.9990	3.19	5.32	37.4	20
9	4,4'-二氨基二苯甲烷	0.9996	18.71	4.74	82.1	70
10	3,3'-二氯联苯胺	0.9987	14.38	3.96	98.8	70
11	3,3'-二甲氧基联苯胺	0.9990	2.90	4.82	80.1	70
12	3,3'-二甲基联苯胺	0.9994	5.27	4.72	82.3	70
13	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	0.9992	3.42	5.22	77.7	70
14	2-甲氧基-5-甲基苯胺	0.9997	4.01	5.82	77.8	70
15	4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)	0.9985	5.82	4.22	92.8	70
16	4,4'-二氨基二苯醚	0.9998	12.83	4.53	80.1	70
17	4,4'-二氨基二苯硫醚	0.9985	4.74	4.10	82.8	70
18	邻甲苯胺	0.9999	1.68	4.98	98.0	50
19	2,4-二氨基甲苯	0.9992	3.19	5.11	95.9	50
20	2,4,5-三甲基苯胺	0.9996	4.24	5.44	76.9	70
21	邻氨基苯甲醚	0.9997	2.51	5.29	72.7	70
22	4-氨基偶氮苯	0.9989	2.41	4.52	/	/
23	2,4-二甲基苯胺	0.9998	0.83	5.54	72.4	50
24	2,6-二甲基苯胺	0.9998	1.50	5.48	69.6	50
a	1,4-苯二胺	0.9999	1.68	4.98	/	/
b	苯胺	0.9998	1.03	4.89	91.5	70

3.3 实际样品及加标测试

取某品牌纺织品样品按照步骤 2 进行处理后上机检测，该样品色谱图见图 5，样品中未检出目标物。以此样品作为空白，进行加标测试，加标浓度水平为 30 mg/kg，平行制样三次，平均回收率测试结果见表 2。根据 GB/T17592-2024 《纺织品 禁用偶氮染料的测定》中 8.4.4 章节的回收率要求：序号 1#~4#、7#、9#~17#、20#~21# 物质的回收率应不低于 70%；序号 8# 的物质回收率应不低于 20%；序号 18#、19#、23# 和 24# 物质回收率应不低于 50%；苯胺（b）回收率应不低于 70%；其余芳香胺回收率不予考察。从各组分回收率结果来看，均满足标准中回收率要求。

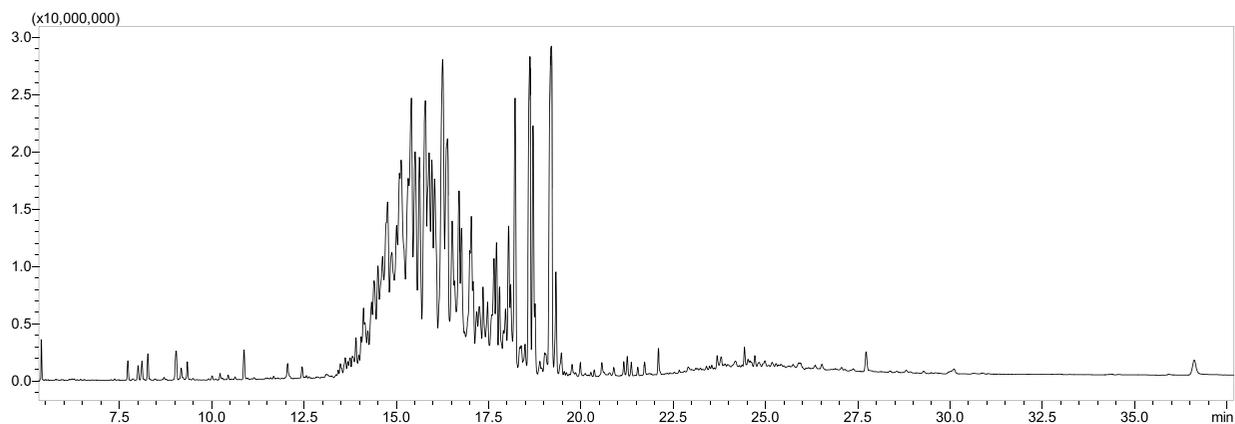


图5 纺织品样品色谱图

■ 结论

本文使用 GCMS-QP2050 建立了纺织品中 24 种禁用可分解芳香胺含量的分析方法。结果表明，在 1-50 mg/L 的浓度范围内，各类物质线性相关系数 R 大于 0.998。取浓度为 1 mg/L 的标准溶液重复进样 6 次，峰面积的 RSD 小于 6%，仪器重复性良好。对空白样品进行加标回收实验，添加标准品浓度水平为 30 mg/kg，各组分回收率均满足标准中回收率要求。该方法灵敏度高、重复性好，简单便捷，可用于纺织品中 24 种禁用可分解芳香胺含量的测定。

岛津应用云

