

超快速液相色谱对纺织品中 24种禁用偶氮染料的检测

No.LC-038

摘要： 本文使用岛津超快速液相色谱仪（UFLCXR）建立了一种检测纺织品中24种禁用偶氮染料的方法。利用岛津超快速液相色谱仪（UFLCXR）快速分离能力分离了24种禁用偶氮染料，缩短了色谱检测的时间，提高了分析效率。并利用该方法检测了实际样品。该方法的线性、重现性和选择性均较佳。

关键词： 超快速液相色谱仪 UFLCXR 偶氮染料

随着人们生活水平的提高，对服装的安全性越来越重视。目前，在国内服装市场强制实行的国家标准GB 18401-2003《国家纺织产品基本安全技术规范》中，对甲醛、pH值、色牢度、异味和可分解芳香胺染料五项指标都做了强制性的要求。由于违禁的偶氮染料（或可分解芳香胺染料）会分解出致癌物质，严重影响身体健康；而且该类染料通常无色无味，不能通过人体的感觉器官感知，甚至不能通过洗涤等方式来减轻其危害，所以国标GB 18401-2003严格规定，禁止使用这些有致癌作用的偶氮染料。根据国标GB/T 17592-2006对纺织品禁用偶氮染料的检测方法，要实现24种禁用的偶氮染料的分析，每个样品的色谱分析周期需要90分钟，如果面对大量待检样品时，严重影响检测效率。

岛津的超快速液相色谱可以以更快的速度和更高的质量完成以往HPLC的工作，为用户节省宝贵的时间和日常溶剂消耗，从而获得最大的投资回报。UFLCXR的高分离度可以帮助用户从容面对复杂组份（如天然产物或中草药等）分离的挑战；UFLCXR的高灵敏度帮助用户检测痕量的目标化合物；UFLCXR快速分离能力使用户轻松分析大量样品，实现高通量分析。

本文采用岛津超快速液相色谱建立了一种检测纺织品中24种禁用偶氮染料的方法。经过方法学的考察，该方法的线性、重现性和选择性均良好。

■ 实验部分

1、试剂与仪器

试剂：HPLC级乙腈，甲醇；纯水，Milli-Q超纯水仪制备得到；所有试剂和样品需用0.45 μm以下滤膜过滤。

仪器：Shimadzu UFLC和二极阵列检测器。具体配置为：输液泵LC-20ADXR × 2，在线脱气机DGU-20A5，自动进样器SIL-20ACXR，柱温箱CTO-20AC，控制器CBM-20A，二极阵列检测器SPD-M20A（配半微量池），工作站LCsolution V1.24。

2、分析条件

色谱条件：

色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODS II，3.0 mm I.D. × 75 mm L.，2.2 μm，Shimadzu Shim-pack XR-ODS，3.0 mm I.D. × 50 mm L.，2.2 μm，两者串联使用；流动相：A相 - 纯水，B相 - HPLC级甲醇；流速：0.5 mL/min；柱温：70 °C；进样量：1 μL；PDA检测器波长范围：220 nm-320 nm。定量波长：240 nm，280 nm。

梯度洗脱程序：

表1 梯度洗脱时间程序表

时间(min)	流动相 A%
0.01	95
11.00	68
13.00	68
13.01	80
17.00	80
27.00	20
30.00	20
30.01	95
33.00	95

3、样品前处理

参照国标GB/T17592-2006的样品前处理方法处理样品，一共得到四份未知实际样品（分别记录为A、B、C、D）。标准品溶于HPLC级乙腈中制得混合标准品溶液，浓度分别为5mg/L，15mg/L，30mg/L，50mg/L，100mg/L，150mg/L。

结果与讨论

1、24种偶氮染料标准品的色谱图

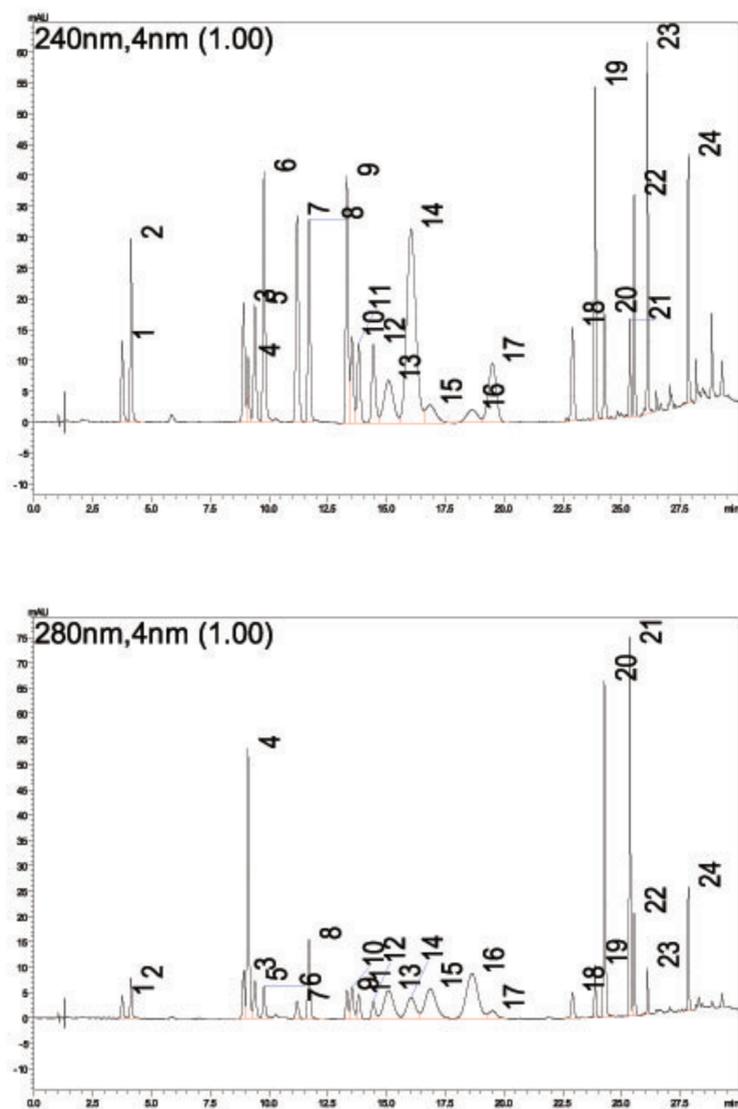


图1 24种偶氮染料标准品的色谱图
(截取波长: 240 nm和280 nm)

经过对比保留时间和光谱图等信息，得到24种禁用偶氮染料的信息如表2：

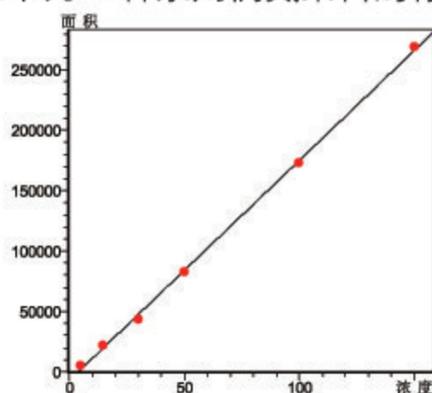
表2 24种禁用偶氮染料保留时间对应表

序号	组分名称	保留时间 (min)
1	2,4-二氨基苯甲醚	3.745
2	2,4-二氨基甲苯	4.118
3	2-甲氧基苯胺	8.906
4	联苯胺	9.091
5	邻甲苯胺	9.387
6	4,4'-二氨基苯甲醚	9.773
7	对氯苯胺	11.193
8	2-氨基-4 硝基甲苯	11.706
9	4,4'-二氨基二苯甲烷	13.343
10	2-甲氧基-5-甲基苯胺	13.554
11	2,6-二甲基苯胺	13.832
12	2,4-二甲基苯胺	14.461
13	4,4'-二氨基二苯硫醚	15.238
14	2-萘胺	16.130
15	3,3'-二甲氧基联苯胺	17.043
16	3,3'-二甲基联苯胺	18.780
17	4-氯邻甲苯胺	19.540
18	2,4,5-三甲基苯胺	22.913
19	3,3'-二甲基 4,4'-二氨基二苯甲烷	23.868
20	4-氨基联苯	24.273
21	3,3'-二氯联苯胺	25.329
22	4-氨基偶氮苯	25.515
23	4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)	26.067
24	邻氨基偶氮苯	27.809

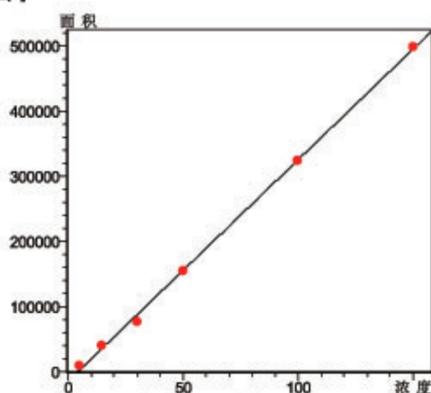
经过对比不同截取波长的色谱图，对于联苯胺、3,3'-二氯联苯胺、4-氨基联苯三种物质，采用280 nm波长进行定量；其他物质采用240 nm波长进行定量。

2、标准曲线和检出限

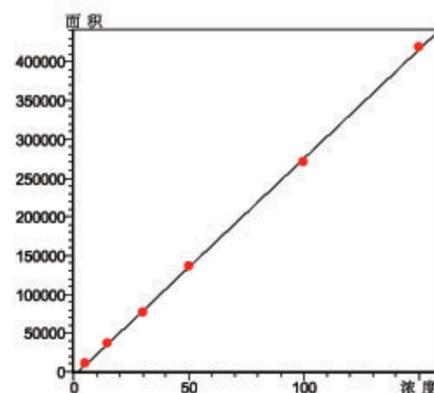
以下为24种禁用偶氮染料的标准曲线图：



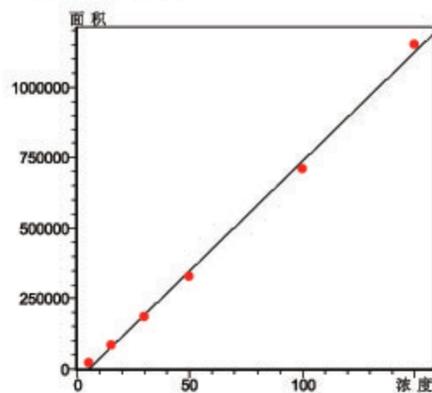
2,4-二氨基苯甲醚
 $Y = 1823.276X - 7339.173$
 $R = 0.9995$



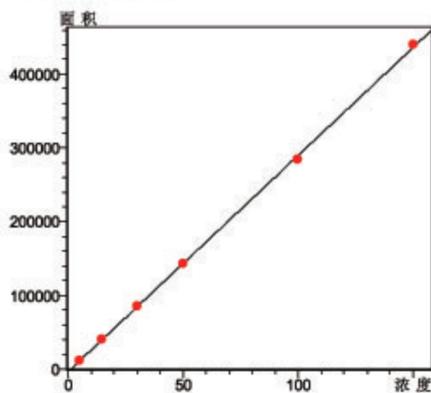
2,4-二氨基甲苯
 $Y = 3398.109X - 14723.87$
 $R = 0.9995$



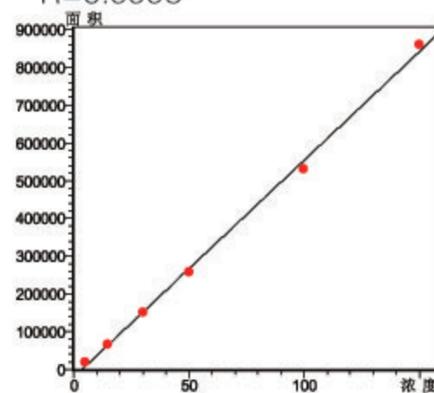
2-甲氧基苯胺
 $Y = 2810.005X - 6149.969$
 $R = 0.9998$



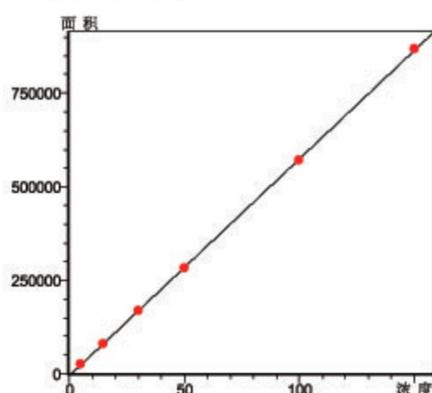
联苯胺
 $Y = 7758.235X - 39572.35$
 $R = 0.9987$



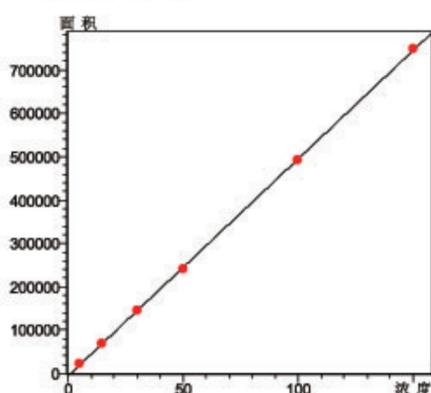
邻甲苯胺
 $Y = 2933.598X - 3843.68$
 $R = 0.9999$



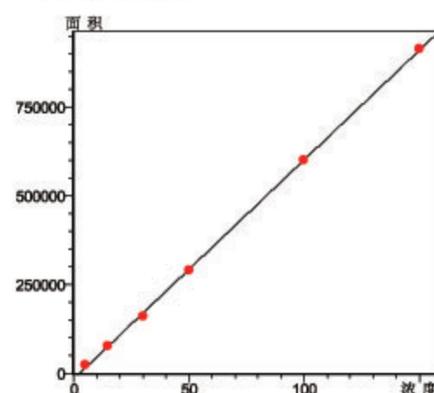
4,4'-二氨基苯甲醚
 $Y = 5742.228X - 21210.19$
 $R = 0.9990$



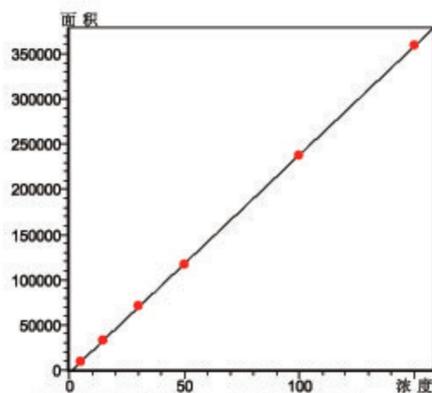
对氯苯胺
 $Y = 5804.5X - 6624.142$
 $R = 0.9999$



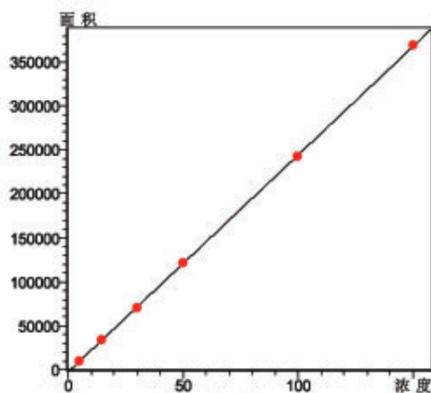
2-氨基-4硝基甲苯
 $Y = 5008.862X - 6488.511$
 $R = 0.9999$



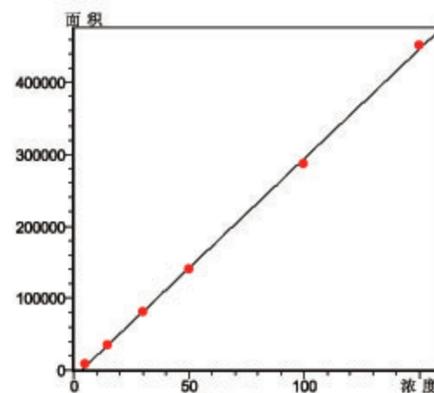
4,4'-二氨基二苯甲烷
 $Y = 6163.46X - 16158.57$
 $R = 0.9999$



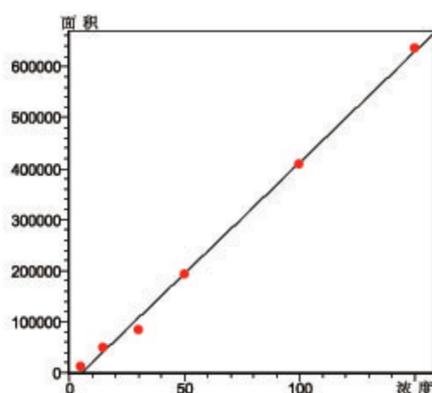
2-甲氧基-5-甲基苯胺
 $Y = 2409.557X - 3082.745$
 $R = 0.9999$



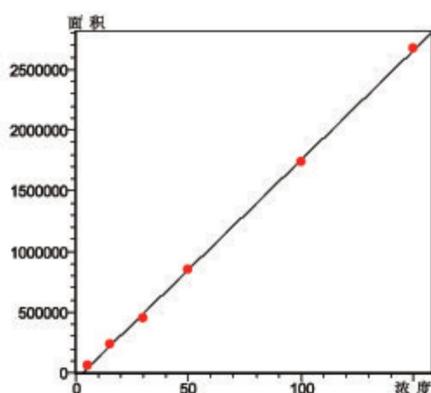
2,6-二甲基苯胺
 $Y = 2470.012X - 3007.719$
 $R = 0.9999$



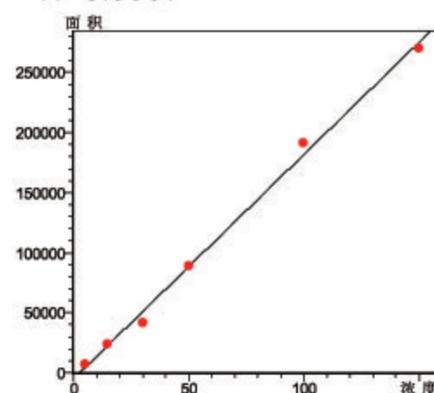
2,4-二甲基苯胺
 $Y = 3040.074X - 10444.61$
 $R = 0.9997$



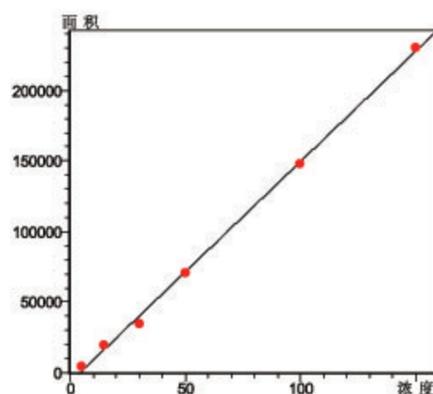
4,4'-二氨基二苯硫醚
 $Y = 4349.595X - 23485.32$
 $R = 0.9985$



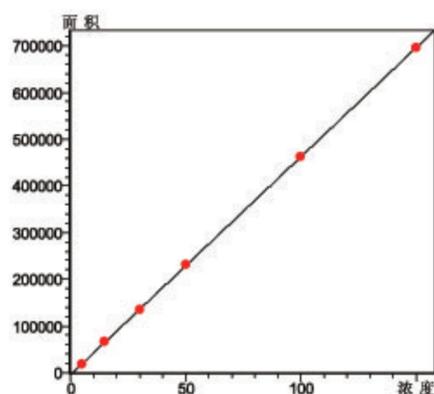
2-萘胺
 $Y = 18068.36X - 52625.42$
 $R = 0.9998$



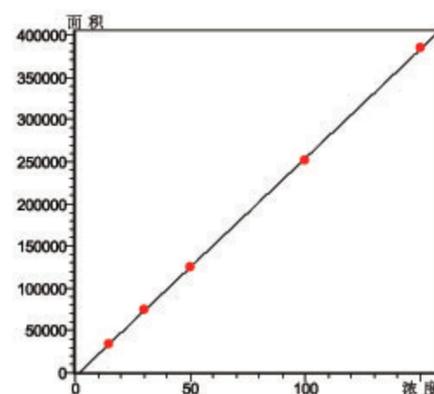
3,3'-二甲氧基联苯胺
 $Y = 1868.325X - 5193.929$
 $R = 0.9981$



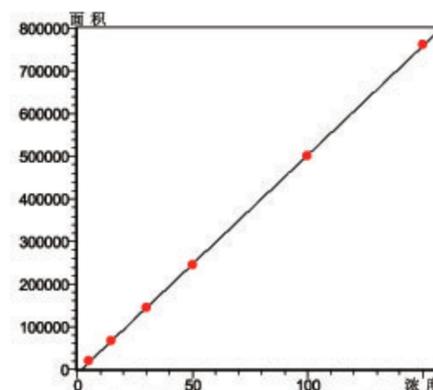
3,3'-二甲基联苯胺
 $Y = 1563.922X - 6808.232$
 $R = 0.9990$



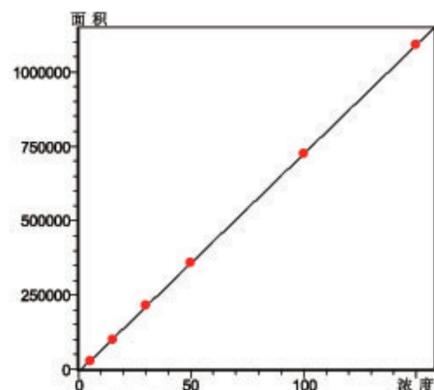
4-氯邻甲苯胺
 $Y = 4667.625X - 4641.843$
 $R = 1.0000$



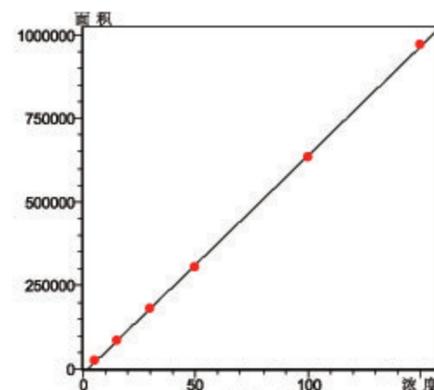
2,4,5-三甲基苯胺
 $Y = 2584.996X - 4639.065$
 $R = 1.0000$



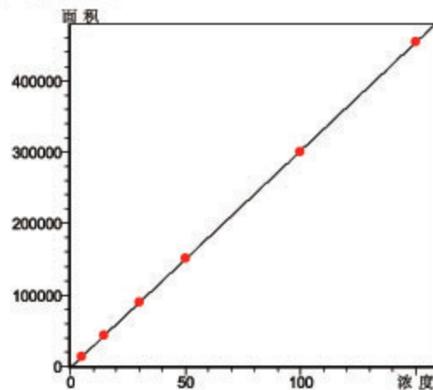
3,3'-二甲基4,4'-二氨基二苯甲烷
 $Y = 5119.679X - 9377.234$
 $R = 0.9999$



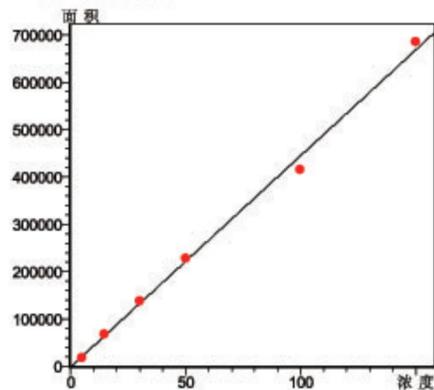
4-氨基联苯
 $Y = 7317.823X - 8636.757$
 $R = 1.0000$



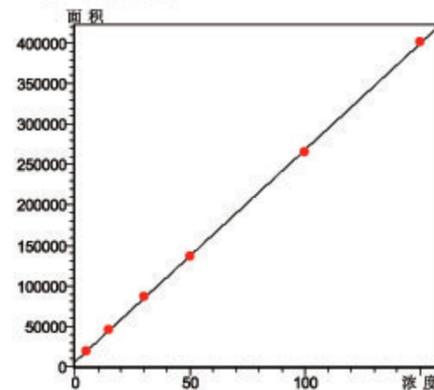
3,3'-二氯联苯胺
 $Y = 6520.494X - 14225.69$
 $R = 0.9999$



4-氨基偶氮苯
 $Y = 3034.453X - 2128.324$
 $R = 1.0000$



4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)
 $Y = 4463.127X - 1911.976$
 $R = 0.9981$



邻氨基偶氮苯
 $Y = 2624.312X - 5637.371$
 $R = 0.9999$

对于24种禁用偶氮染料，标准曲线的线性关系良好，相关系数R在0.9973~ 1.0000。

序号	组分名称	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
1	2,4-二氨基苯甲醚	0.69	2.29
2	2,4-二氨基甲苯	0.38	1.26
3	2-甲氧基苯胺	0.60	2.02
4	联苯胺	0.33	1.09
5	邻甲苯胺	0.60	1.99
6	4,4'-二氨基苯甲醚	0.31	1.03
7	对氯苯胺	0.33	1.11
8	2-氨基-4-硝基甲苯	0.35	1.16
9	4,4'-二氨基二苯甲烷	0.30	1.00
10	2-甲氧基-5-甲基苯胺	0.84	2.80
11	2,6-二甲基苯胺	0.88	2.94
12	2,4-二甲基苯胺	0.94	3.15

13	4,4'-二氨基二苯硫醚	1.80	6.00
14	2-萘胺	0.37	1.24
15	3,3'-二甲氧基联苯胺	4.02	13.39
16	3,3'-二甲基联苯胺	5.20	17.35
17	4-氯邻甲苯胺	1.16	3.85
18	2,4,5-三甲基苯胺	0.79	2.63
19	3,3'-二甲基4,4'-二氨基二苯甲烷	0.22	0.75
20	4-氨基联苯	0.24	0.79
21	3,3'-二氯联苯胺	0.23	0.78
22	4-氨基偶氮苯	0.32	1.06
23	4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)	0.19	0.63
24	邻氨基偶氮苯	0.29	0.96

对于24种禁用偶氮染料，只有3,3'-二甲氧基联苯胺和3,3'-二甲基联苯胺的检出限大于2mg/L，其他物质的检出限均小于2mg/L。

3、重复性测试

表4 24种禁用偶氮染料的峰面积重复性(n=5)

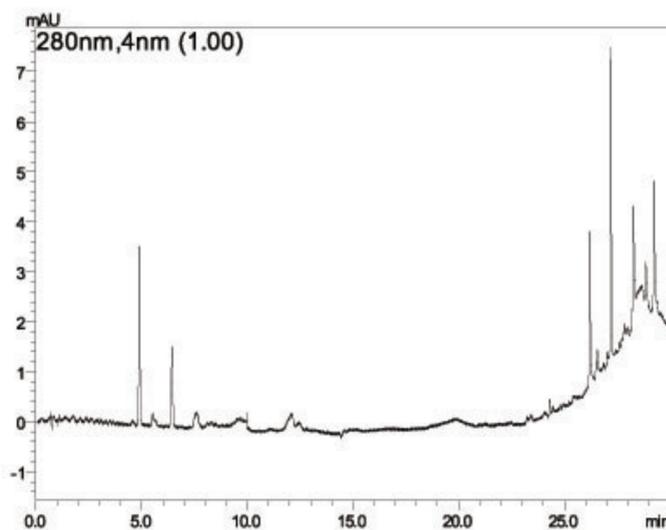
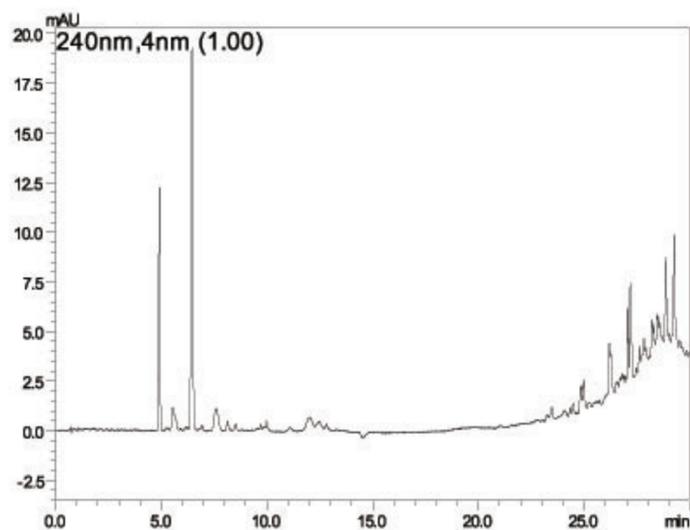
组分名称 \ 浓度(mg/L)	5	50	150
2,4-二氨基苯甲醚	6.37%	0.41%	0.39%
2,4-二氨基甲苯	5.62%	0.31%	0.17%
2-甲氧基苯胺	2.79%	0.22%	0.28%
联苯胺	1.46%	0.51%	0.79%
邻甲苯胺	3.32%	0.41%	0.20%
4,4'-二氨基苯甲醚	4.01%	0.17%	0.28%
对氯苯胺	3.70%	0.19%	0.35%
2-氨基-4 硝基甲苯	3.70%	0.21%	0.76%
4,4'-二氨基二苯甲烷	4.19%	1.17%	1.13%
2-甲氧基-5-甲基苯胺	3.56%	1.95%	1.38%
2,6-二甲基苯胺	2.76%	0.93%	0.86%
2,4-二甲基苯胺	4.44%	0.74%	0.88%
4,4'-二氨基二苯硫醚	6.37%	0.28%	0.95%
2-萘胺	4.19%	0.20%	0.09%
3,3'-二甲氧基联苯胺	6.94%	0.78%	0.71%
3,3'-二甲基联苯胺	2.29%	0.68%	0.57%
4-氯邻甲苯胺	5.24%	0.42%	0.03%
2,4,5-三甲基苯胺	4.44%	1.58%	0.08%
3,3'-二甲基 4,4'-二氨基二苯甲烷	3.98%	0.31%	0.06%
4-氨基联苯	3.98%	0.33%	0.21%
3,3'-二氯联苯胺	3.64%	0.37%	0.03%
4-氨基偶氮苯	5.54%	0.58%	0.25%
4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)	5.91%	1.90%	1.07%
邻氨基偶氮苯	3.55%	0.94%	0.59%

表5 24种禁用偶氮染料的保留时间重复性(n=5)

组分名称	保留时间重现性
2,4-二氨基苯甲醚	0.24%
2,4-二氨基甲苯	0.24%
2-甲氧基苯胺	0.15%
联苯胺	0.14%
邻甲苯胺	0.13%
4,4'-二氨基苯甲醚	0.12%
对氯苯胺	0.09%
2-氨基-4 硝基甲苯	0.08%
4,4'-二氨基二苯甲烷	0.05%
2-甲氧基-5-甲基苯胺	0.06%
2,6-二甲基苯胺	0.05%
2,4-二甲基苯胺	0.04%
4,4'-二氨基二苯硫醚	0.26%
2-萘胺	0.15%
3,3'-二甲氧基联苯胺	0.25%
3,3'-二甲基联苯胺	0.31%
4-氯邻甲苯胺	0.13%
2,4,5-三甲基苯胺	0.04%
3,3'-二甲基 4,4'-二氨基二苯甲烷	0.02%
4-氨基联苯	0.02%
3,3'-二氯联苯胺	0.03%
4-氨基偶氮苯	0.04%
4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)	0.05%
邻氨基偶氮苯	0.05%

4、样品分析

将样品按照国标GB/T 17592-2006处理后进样分析，得到下列结果。



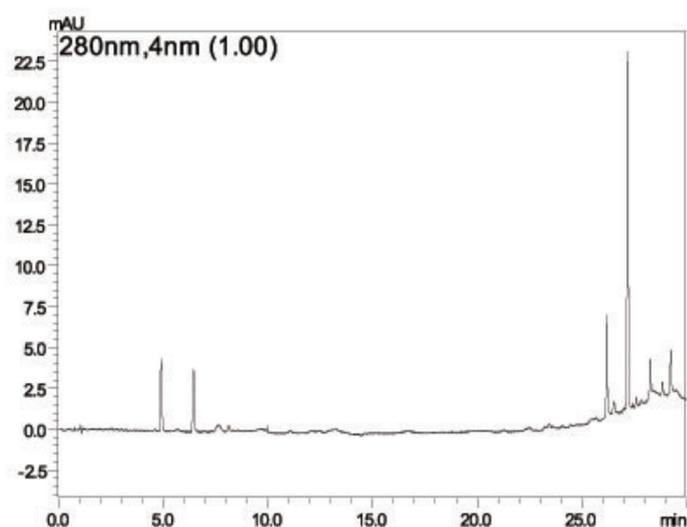
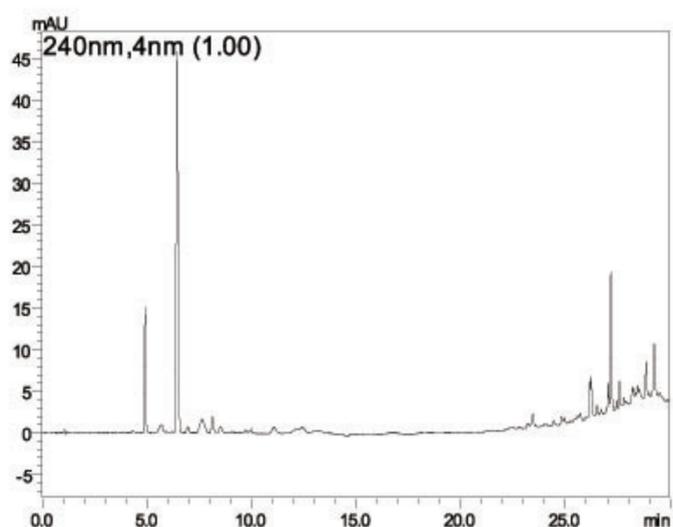
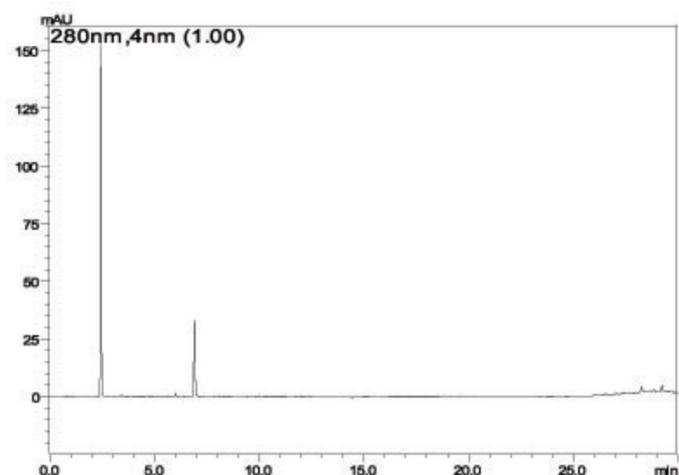
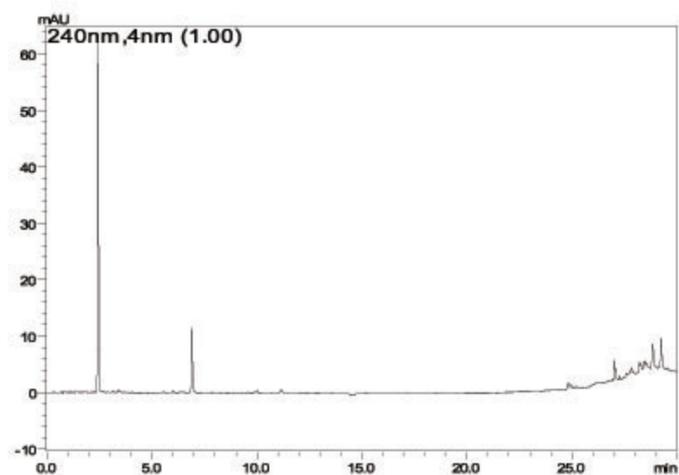


图4 样品C的色谱图 (截取波长: 240 nm和280 nm)

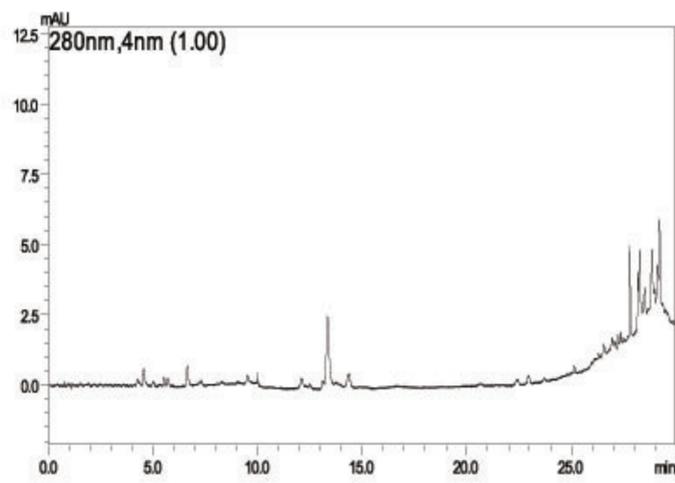
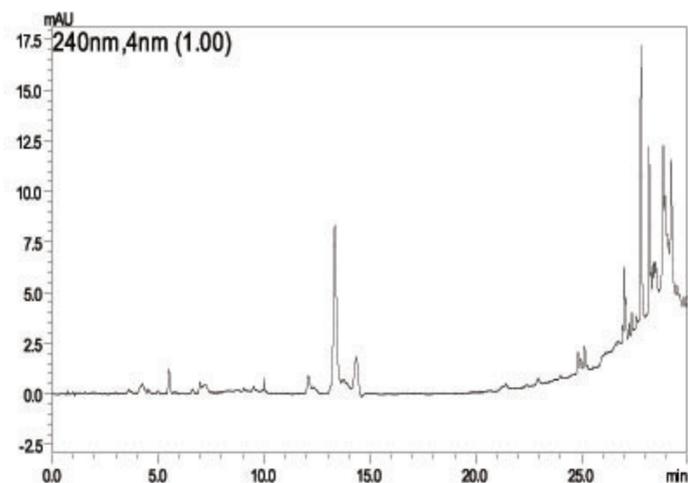


图5 样品D的色谱图 (截取波长: 240 nm和280nm)

经过对比保留时间和UV光谱图等信息, 确认样品D中含有一种违法添加的禁用偶氮染料: 4,4'-二氨基二苯甲烷, 样品溶液中的浓度为17.2 mg/L。

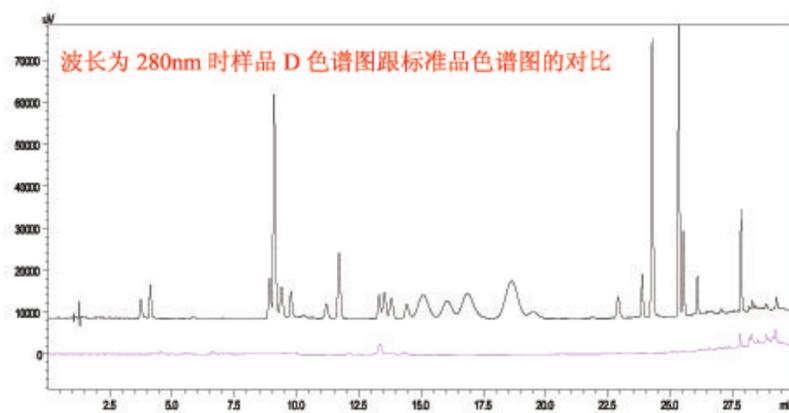
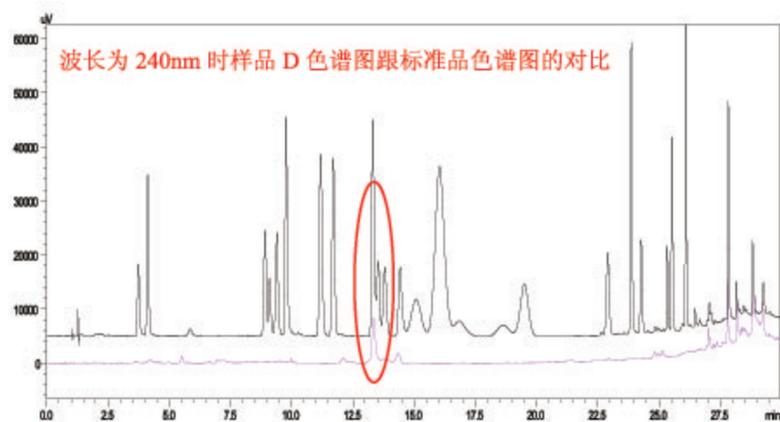


图6 样品D的色谱图与标准品的色谱图对比

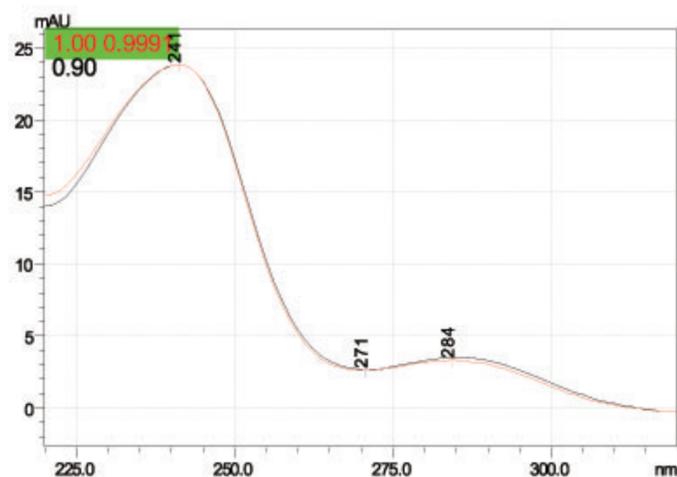


图7 样品D的光谱图与标准品的光谱图对比

■ 结论

本文使用岛津超快速液相色谱UFLCXR建立了一种针对纺织品中24种禁用偶氮染料的检测方法。该方法的标准曲线线性关系良好，重现性好，与国家标准GB/T17592-2006相比，每个样品的分析时间缩短到原来的三分之一，结合二极管阵列检测器，能够快速准确的对纺织品中24种禁用偶氮染料进行定性定量分析。此外，该方法仅使用了甲醇和水作为流动相，方便直接将该方法转化为LC-MS联用方法，进一步改善该方法的灵敏度、选择性和定性能力。