



GCMS检测纺织品中禁用偶氮染料

No.GCMS-024

摘要： 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。早期研究已经证实，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。因此，对偶氮染料及其代谢还原反应生成的胺类化合物必须进行监测，以充分评估其对人类和环境的潜在危害。目前已知芳胺的分析方法有分光光度法、薄层色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、色谱-质谱联用色谱法和毛细管电泳法。本文介绍了气相色谱质谱联用仪对纺织品中的18种禁用芳香胺定性和定量分析。

关键词： GCMS 纺织品 偶氮染料 禁用芳香胺

■ 仪器

GCMS-QP2010 Plus气相色谱/质谱联用仪，EI离子源，GCMSsolution工作站；气相色谱柱为RTX-5ms 30m × 0.25mm × 0.25 μm真空旋转蒸发器；氮吹仪；水浴振荡器。

■ 分析条件

气相色谱条件

进样口温度：260℃
 柱温：60℃ (1min) 8℃/min 210℃ (10min)
2℃/min 215℃ (1min) 20℃/min 260℃ (2min)；
 柱流量：1.20mL/min

质谱条件

电离方式：电子轰击
 接口温度：270℃
 离子源温度：200℃
 扫描方式：定性分析 scan扫描 (m/z35~350)，
 定量分析 SIM扫描

■ 试剂

柠檬酸盐缓冲液；连二亚硫酸钠溶液；氢氧化钠溶液；盐酸溶液；乙醚。以上试剂均为分析纯，水为二级水。

■ 样品前处理

称取10g样品试样，剪成25mm²以下的碎片，混合，从混合样中准确称取1.0g样品于反应器中，加入16mL的0.06mol/L的柠檬酸盐缓冲液，密闭，70℃水浴振荡30min后，打开反应器，加入3.0mL的200mg/mL的连二亚硫酸钠水液，70℃水浴振荡30min。冷却还原液。加入1mL的5mol/L的NaOH水液，20mL乙醚三次抽提，静置分层，合并乙醚层。预先加入2滴1mol/mL的HCl溶液于烧瓶中，混匀，浓缩至近1mL。用氮吹仪吹至近干，加入3滴1mol/L的NaOH，准确加入1mL乙醚，混匀，分层后取乙醚层注入气相样品瓶。

结果与讨论

标样和样品总离子流图

标样总离子流图见图1。从以下图中可以看出，本方法色谱条件好，各组分完全分离。

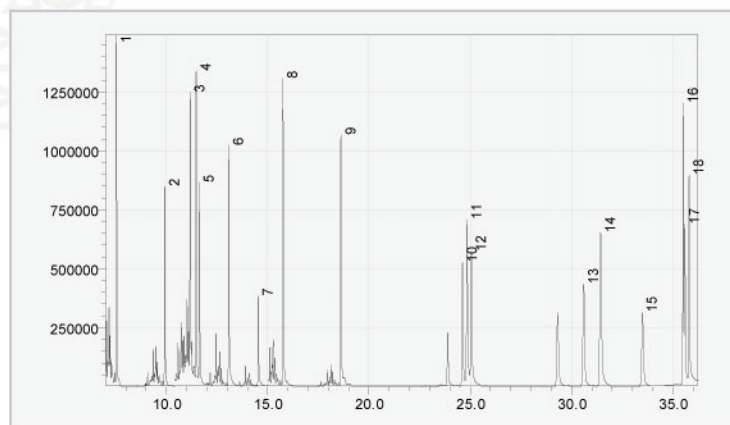


图1 18种芳香胺标准品总离子流图

定量标准曲线和相关系数

参照目标化合物的保留参数，选择离子方式测定对不同浓度（5，10，20 $\mu\text{g/mL}$ ）的标准液，得出各芳香胺的标准曲线，如表1所示。

表1 标准曲线方程和相关系数

名称	标准系列浓度/ $\mu\text{g/mL}$			回归方程	相关系数 (R)
	5	10	20		
邻甲苯胺	1	2.5	5	$Y = 178308.8X + 29196.02$	0.997533
对氯苯胺	1	2.5	5	$Y = 211009.1X + 36785.33$	0.998568
3-氨基对甲苯甲醚	1	2.5	5	$Y = 149372.9X + 40213.57$	0.994465
2, 4, 5-三甲基苯胺	1	2.5	5	$Y = 72587.04X - 14129.95$	0.998477
4-氯邻甲苯胺	1	2.5	5	$Y = 110708.1X + 5329.827$	0.999105
2, 4-二氨基甲苯	1	2.5	5	$Y = 50054.98X - 6595.776$	0.999983
2, 4-二氨基苯甲醚	1	2.5	5	$Y = 114597.0X - 13776.22$	0.999685
2-萘胺	1	2.5	5	$Y = 92777.76X - 16812.31$	0.999113
4-氨基联苯	1	2.5	5	$Y = 19720.04X + 3401.551$	0.999083
4, 4'-二氨基二苯醚	1	2.5	5	$Y = 209709.2X - 45367.3$	0.999947
联苯胺	1	2.5	5	$Y = 234125.7X - 46782.58$	0.999408
4, 4'-二氨基二苯甲烷	1	2.5	5	$Y = 127218.2X - 9407.796$	0.999489
3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯甲烷	1	2.5	5	$Y = 123955.3X - 10156.64$	0.997589
3, 3'-二甲基联苯胺	1	2.5	5	$Y = 81284.45X - 11297.94$	0.999990
4, 4'-二氨基二苯硫醚	1	2.5	5	$Y = 84440.51X - 23112.11$	0.999839
3, 3'-二氨基联苯胺	1	2.5	5	$Y = 45694.39X - 2646.765$	0.999903
4, 4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)	1	2.5	5	$Y = 448718.7X - 38738.63$	0.999042
3, 3'-二甲氧基联苯胺	1	2.5	5	$Y = 403733.3X - 109713.9$	0.999738

实际样品检测结果

随机抽查一纺织样品，采用GCMS-SIM法定量分析，其总离子流图和分析结果分别见图2和表2。

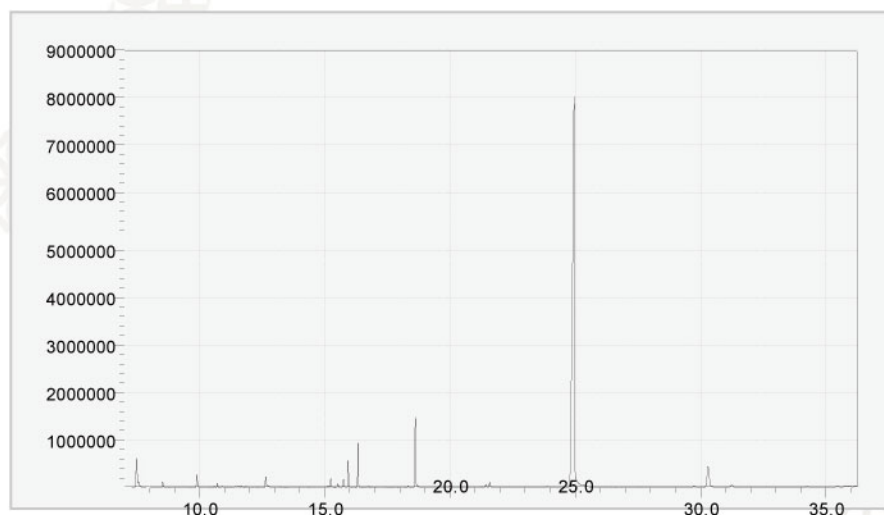


图2 样品总离子流图

名称	目标离子	保留时间	单位	参考离子	浓度
邻甲苯胺	106.10	7.517	ppm	107.10	3.43
对氯苯胺	127.05	9.917	ppm	129.05	1.92
3-氨基对甲苯甲醚	122.10	11.167	ppm	137.10	ND
2, 4, 5-三甲基苯胺	120.10	11.458	ppm	135.15	ND
4-氯邻甲苯胺	141.05	11.633	ppm	106.10	ND
2, 4-二氨基甲苯	122.10	13.075	ppm	121.10	2.32
2, 4-二氨基苯甲醚	123.10	14.525	ppm	138.10	ND
2-萘胺	143.10	15.750	ppm	115.10	ND
4-氨基联苯	169.10	18.608	ppm	168.05	6.71
4, 4'-二氨基二苯醚	200.05	24.608	ppm	108.05	ND
联苯胺	184.05	24.833	ppm	185.05	63.38
4, 4'-二氨基二苯甲烷	198.05	25.050	ppm	197.05	ND
3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯甲烷	226.10	30.575	ppm	211.05	ND
3, 3'-二甲基联苯胺	212.10	31.408	ppm	106.05	ND
4, 4'-二氨基二苯硫醚	216.00	33.500	ppm	184.05	ND
3, 3'-二氯联苯胺	251.95	35.508	ppm	253.95	ND
4, 4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)	231.00	35.583	ppm	266.00	ND
3, 3'-二甲氧基联苯胺	244.05	35.800	ppm	201.05	ND
总量				77.76ppm	

■ 结论

应用气相色谱质谱联用技术，通过保留时间、特征离子和谱图检索等多指标筛选，判定样品中的目标化合物，然后通过特征离子的SIM检测，由相应校正曲线对出峰组分加以定量，完全能够满足常见纺织品中禁用偶氮染料的定性定量要求。