

# GCMS法测定纺织品中24种芳香胺染料

刘茜 吕建霞 李景林 梁立娜  
赛默飞世尔科技(中国)有限公司

禹重科技® ÜZONGLAB

**关键词:** 纺织品; 芳香胺; 气相色谱质谱

**Key words:** Textile; Arylamine; GC-MS

## 引言

偶氮染料, 是偶氮基两端连接芳基的一类有机合成物, 是目前最重要的一类合成染料, 其使用率占有有机染料的近百分之六十到八十。它们被广泛的应用在纺织布料, 皮革, 塑料制品, 假发及化妆品等产品中。随着人们环保和健康意识的不断加强, 偶氮染料已经被广泛关注, 其主要原因是因为这些受禁用偶氮染料染色的服装或其他消费品与人体皮肤长期接触后, 会与代谢过程中释放的成分混合并产生还原反应形成致癌的芳香胺化合物。目前有300多种偶氮染料是禁用的, 它们有可能释放出24种可致癌的芳香胺。自1996年4月德国正式实施禁用偶氮染料法规以来, 对相关的检验方法已有不少报道, 早在以前我国提出对23种芳香胺染料的检测国标, 2011年我国又提出了新国家标准, 增加对服装中偶氮项目的检测, 将“4-氨基偶氮苯”增入禁用偶氮染料, 至此纺织品禁用偶氮的检测从23种增加到24种, 对其限量值不大于20mg/Kg。

本文采用Trace1310-ISQ气相色谱质谱联用仪, 采用国内颁布的GB/T17952-2011检测方法, 通过将纺织品在柠檬酸盐缓冲液中用连二亚硫酸钠还原成禁用芳香胺, 经硅藻土柱净化, 洗脱后经浓缩定容, 进行分析。该方法对芳香胺的测定灵敏, 重现性及线性关系好, 定量准确, 完全满足企业及检测机构所要求的精确性定量分析要求。

## 实验部分

### 主要仪器设备与试剂

仪器: 气相色谱质谱联用仪, Trace 1310+ISQ, 美国ThermoFisher, 硅藻土SPE提取柱。

试剂: 甲基叔丁基醚, 甲醇, 乙酸乙酯, 色谱纯; 24种芳香胺标准混合溶液, 连二亚硫酸钠(纯度≥90%)柠檬酸盐缓冲溶液, 0.06M, pH=6, 所用水为去离子水。

样品: 纺织品(各种布料), 购于超市。

### 样品前处理方法

**样品制备** 将样品布料剪成5 mm × 5 mm的小片, 从剪好的样品中称取1.0 g, 精确至0.01 g, 置于反应器(锥形瓶)中, 加入17 mL的柠檬酸盐缓冲溶液, 将反应器置于振荡床(70℃水浴)中密闭振荡30 min, 使所有试样浸于反应液(柠檬酸盐缓冲溶液)中充分润湿。打开反应器, 加入3.0 mL连二亚硫酸钠溶液, 继续于振荡床(70℃度水浴)密闭振荡30 min, 取出后2 min内快速冷却至室温。

**萃取** 用玻璃棒挤压反应器中试样, 将反应液全部倒入提取柱内, 吸附15 min, 采用10、10、20、40 mL甲基叔丁基醚分四次洗脱反应器中残留的试样, 并倒入提取柱中, 加入20 mL甲基叔丁基醚后开始控制流速在1.5滴/秒, 15 min后再加入40 mL甲基叔丁基醚, 收集4次甲基叔丁基醚提取液于圆底烧瓶中。

**浓缩** 将上述收集的甲基叔丁基醚置于真空旋转蒸发器上, 于40℃下浓缩至近干, 再用6 × 0.5 mL甲基叔丁基醚洗涤圆底烧瓶内壁, 将洗涤液置于氮吹管中, 于缓氮气流下吹至近干。

**定溶** 加入1 mL乙酸乙酯定容, 过0.4 mm滤膜, 待分析。

### 样品的测定

仪器工作条件见表1。

表1. 仪器工作条件

仪器型号及配置	ISQ Trace 1310 AS1310自动进样器
色谱柱及柱温	TR-5 MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 μm (P/N: 26098-1420) TR-35 MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 μm (P/N: 26094-1420) 柱温: 50℃(0.5 min), 10℃/min到150℃(8 min), 20℃/min到230℃(13 min) 20℃/min到280℃。
检测器类型及工作参数	MS, EI源, scan模式, 扫描范围50-350 传输线温度: 270℃ 离子源温度: 270℃。
载气类型及流速	氦气, 恒流模式, 流速: 1 mL/min
进样口	SSL进样口 进样模式: splitless 进样口温度: 250℃ 进样体积: 1 μL

## 结果与讨论

### 色谱分离

图1~2为24种芳香胺分别在TG-5和TG-35色谱柱上的全扫描色谱图。由图中可以看出,在TG-5色谱柱上,2,4-二甲基苯胺和2,6-二甲基苯胺无法完全分离,二者为同分异构体,其他22种芳香胺均可得到很好的分离。而在TG-35色谱柱上,2,4-二甲基苯胺和2,6-二甲基苯胺可以实现基线分离,而4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)和3,3'-二甲氧基联苯胺无法达到基线分离,但这两种物质的定量离子完全不同,可以达到定性目的。由于24种芳香胺的其中几种极性较强,采用TG-35也更易于分离,建议可以选择TG-35的柱子进行偶氮的分离分析。

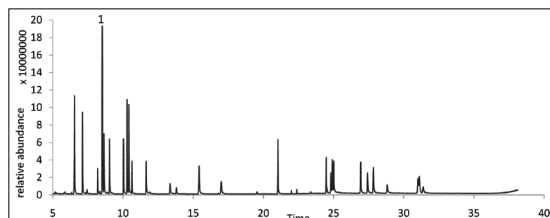


图1. 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的24种芳香胺溶于乙酸乙酯于TG-5色谱柱的色谱图, 1为2,4-二甲基苯胺和2,6-二甲基苯胺

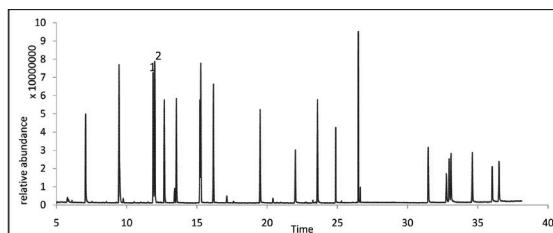


图2. 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的24种芳香胺溶于乙酸乙酯于TG-35色谱柱的色谱图, 其中1、2为2,4-二甲基苯胺和2,6-二甲基苯胺

### 样品提取条件的选择

**提取条件的选择** 由于布料样品的特殊性,检测偶氮的样品很脏,易导致色谱柱及离子源的污染,因此采用固相萃取以达到净化的目的。国标方法在淋洗柱子中采用4 $\times$ 20的洗脱液进行洗脱,易将其中的杂质一同洗脱下来,无法达到净化的目的,本方法中采用先加两次10 mL,再加20 mL甲基叔丁基醚,以达到完全净化,且可以有效的提取24种芳香胺,完全洗脱的目的。

**溶剂的选择** 本方法采用乙酸乙酯溶解24种偶氮,如图3~4为24种芳香胺偶氮溶解在甲醇中的前后色谱图,可以发现,当选择一根新的色谱柱时,采用甲醇与乙酸乙酯溶解偶氮均能达到完全分离的目的。其关键在于,甲醇的强极性在与弱极性色谱柱的长期作用下会导致色谱柱流失,当色谱柱流失程度过大,就无法完成分离,甚至影响峰形。因此本方案采用乙酸乙酯作为最后的溶剂。

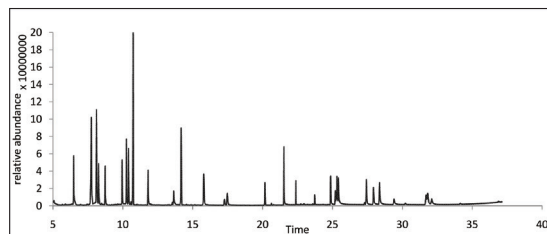


图3. 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的24种芳香胺溶于甲醇最初在TG-5色谱柱中色谱图

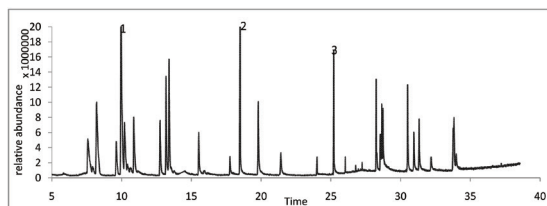


图4. 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的24种芳香胺溶于甲醇在用于测偶氮2月后的TG-5色谱柱的色谱图, 其中1, 2, 3为柱流失峰。

### 仪器条件的选择

**进样:**依据国标选择不分流模式,将不分流时间设定为1 min,分流流量为50 mL/min。由于国标选择的标液浓度为20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,推荐采用分流模式,分流比20:1。由于ISQ的高灵敏度,推荐用户在做偶氮等较脏样品时将样品稀释后再上机,同时标液浓度相应采用较低浓度,以避免仪器因过载而导致的影响定量结果。

**离子源:**本实验中采用Thermo Fisher最新的Closed电子轰击电离源,主要特点在于源盒通往离子传输系统的开口相对普通的EI源较小,这样能保证离子传输系统减少污染,长久保持好的离子传输性能,方法中设定离子源温度270 $^{\circ}\text{C}$ ,既是为了有效避免色谱柱过来的试样和柱流失沉积于此。

**数据处理:**采用x-calibur软件,强大的数据处理功能,通过将色谱图export,将数据粘入excel,选择数据后插入图,可以通过在excel中数据结果进行相应的运算等处理。

### 方法的线性、检出限及回收率

本方法采用外标曲线定量,以目标组分的峰面积Y对相应的浓度X( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )做标准曲线(0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ )。24种芳香胺的曲线方程,相关系数,检出限如表2所列。检出限按信噪比为3计算。采用2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的芳香胺标准溶液连续进样5次,得到的24种芳香胺的峰面积的RSD值在1.42%-3.94%之间,表明ISQ在分析芳香胺时具有良好的重现性。回收率除了2,4-二氨基苯甲醚的回收率为58%,2,4-二甲基苯胺和2,6-二甲基苯胺为66%,邻甲氧基苯胺为63.8%以外,其他芳香胺的回收率均能达到75%以上(78%-113%)。

表2. 24种芳香胺的方法学数据

芳香胺名称	RT	定量离子m/z	工作曲线(y/10 <sup>6</sup> )	R <sup>2</sup>	检仪器出限(μg/mL)
邻甲苯胺	7.11	106	94.484x - 0.1115	0.9994	0.01
2,4-二甲苯胺	8.52	121	142.91x-0.316	0.9977	0.01
2,6-二甲苯胺	8.52	121			0.01
邻氨基苯甲醚	8.65	108	y = 47.716x - 0.1033	0.999	0.02
对氯苯胺	9.03	127	y = 45.855x - 0.1306	0.9986	0.02
2-甲氧基-5-甲基苯胺	10.04	122	y = 25.008x + 0.3306	0.9995	0.02
2,4,5-三甲基苯胺	10.29	120	y = 24.659x + 0.8113	0.9949	0.01
4-氯邻甲苯胺	10.42	141	y = 25.302x + 0.1811	0.9989	0.02
2,4-二氨基甲苯	11.65	121	y = 13.409x + 0.8435	0.9965	0.05
2,4-二氨基苯甲醚	13.36	123	y = 8.2256x + 0.2418	0.9987	0.05
2-萘胺	15.42	143	y = 24.366x + 0.4862	0.9974	0.05
5-硝基-邻甲苯胺	17.00	152	y = 3.2251x + 0.1194	0.9936	0.1
4-氨基联苯	21.04	169	y = 40.63x - 0.2147	0.9998	0.02
4-氨基偶氮苯	24.48	92	y = 4.9473x + 0.0292	0.9942	0.05
4,4'-二氨基二苯醚	24.81	200	y = 24.909x + 3.4769	0.9936	0.1
联苯胺	24.91	184	y = 16.666x + 0.0657	0.9971	0.05
4,4'-二氨基二苯甲烷	25.02	198	y = 6.5384x - 0.0271	0.9993	0.05
邻氨基偶氮甲苯	26.94	106	y = 20.204x - 1.0522	0.9928	0.05
3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	27.42	226	y = 107.8x - 125.32	0.9981	0.2
3,3'-二甲基联苯胺	27.84	212	y = 14.695x - 0.0264	0.9992	0.1
4,4'-二氨基二苯硫醚	28.82	216	y = 3.4669x - 0.0081	0.9999	0.2
3,3'-二氯联苯胺	31.01	252	y = 24.078x + 0.5104	0.9982	0.2
4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)	31.11	231	y = 6.1066x - 0.0955	0.9959	0.2
3,3'-二甲氧基联苯胺	31.39	244	y = 12.881x + 9.4295	0.9856	0.2

## 结论

采用国标方法、气相色谱质谱联用仪检测的技术，建立了测定24种芳香胺的GC-MS方法。方法的灵敏度高，24种芳香胺检出限分别为0.01, 0.02, 0.1, 0.2 μg/mL，

在1.0、5.0mg/L两个添加水平下，回收率为78~113%。该方法对偶氮测定具有灵敏、准确、线性范围宽等优点，可满足纺织品中芳香胺类物质的检测需要。

ISO 9001 REGISTERED  
Thermo Fisher Scientific,  
San Jose, CA USA is ISO Certified.

**禹重科技® UZONGLAB**

成分分析仪器 | 表面测试仪器 | 样品前处理仪器

上海市闵行区春申路2525号芭洛商务大楼

电话：021-8039 4499 传真：021-5433 0867

上海|北京|沈阳|太原|长沙|广州|成都|青岛|香港

全国销售和售后服务电话：400-808-4598

邮编：201104, China

邮箱：shanghai@uzong.cn

更多信息请访问：www.uzong.cn

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC



了解我们



微信公众号