

# 纺织品禁用偶氮染料检测方法研究

中国纤检

**摘要：**为了实现 23 种禁用偶氮染料的完全分离，作者采用气相色谱-质谱联用方法，通过改进色谱条件，取得了较好的分离，同时缩短了检测时间。本实验可以看出采用气-质联用方法部分同分异构体是可以分离的。

**关键词：**偶氮染料；检测；异构体

按照现行国家标准 GB/T 17592-2006《纺织品禁用偶氮染料的测定》中提供的色谱条件和气相色谱—质谱联用方法检测染料产品中所含的 23 种有害芳香胺含量，不但检测时间很长，而且由于大多数同分异构体保留时间相同或非常接近，质谱图也非常相似，导致了无法使用特征离子的方法对有害物质进行定性和定量分析。若采用其它分析手段共同鉴别，如薄层色谱、液相色谱等，则需要重新寻找条件，而且更换仪器费时费力，效果也不理想。

本文对常见的几种芳香胺及其异构体分离的问题进行了研究。研究对象主要包括邻(间、对)氨基苯甲醚、对(邻、间)氯苯胺、1(2)-萘胺、邻(间、对)甲基苯胺等四种芳香胺 11 种异构体。其中，邻氨基苯甲醚、对氯苯胺、2-萘胺、邻甲基苯胺属于有害芳香胺，其余的异构体不属于有害芳香胺。文章通过改进色谱条件，使以上化合物得到了较好的分离。与现行的国标推荐方法相比，本文的方法缩短了检测时间，减少了检测过程中的假阳性检出，进而提高了检测效率。

## 1 试验

### 1.1 仪器与试剂

气相色谱—质谱联用仪(GC-MS)：Agilent 7890A/5975C，美国 Agilent 公司；

毛细管柱：DB-17MS 柱(30m×0.25mm×0.25 μm)；

乙醚、硫酸亚铁均为分析纯；

甲醇，色谱纯(美国 Fisher 公司)；

旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂)；

萘-d8、2,4,5-三氯苯胺、萘-d10、23 种偶氮标准品及所用同分异构体，均为德国 Dr. Ehrenstorfer 公司生产。

## 1.2 试样的制备

23 种有害芳香胺混合标样：根据需要添加萘-d8、2, 4, 5-三氯苯胺、蒽-d10 三种内标配置成适宜浓度的溶液；

4 种有害芳香胺及其异构体共 11 种化合物和三种内标的混合溶液：用邻(间、对)氨基苯甲醚、对(邻、间)氯苯胺、1(2)-萘胺、邻(间、对)甲基苯胺等四种有害芳香胺共 11 种异构体和萘-d8、2, 4, 5-三氯苯胺、蒽-d10 三种内标配成混合标样。

试样处理严格按国标 GB/T17592-2006 执行。

## 1.3 仪器操作条件

色谱柱：DB-17MS，30 m×0.25 mm×0.25 μm；温度：进样口 220℃；辅助器 280℃；离子源 230℃；四极杆温度：150℃；柱温：60℃保持 1 min，以 15℃/min 升温至 200℃，保持 0min，再以 20℃/min 升至 310℃，保持 5 min；载气：He；流速：1.0mL/min；离子化方式：EI；质量扫描范围：35~350；进样方式：不分流进样；进样 0.2 μL。

## 2 试验与讨论

### 2.1 试验结果

#### 2.1.1 23 种芳香胺及其内标化合物的分离情况

在 23 种有害芳香胺含量的测定过程中，由于异构体的存在，并且多数异构体的质谱图很相似，如果保留时间相同，往往会形成假阳性结果的产生。当前针对有害芳香胺的气相色谱—质谱检测方法，大多采用非极性或极性较弱的色谱柱 [1-4]，如 HP-5MS，DB-5MS，DB-53MS，这些色谱柱普遍存在的缺点是对常见的芳香胺异构体不能很好的分离。本方法通过使用中等极性色谱柱 DB-17MS(固定相等同于 50% 苯甲基聚硅氧烷)，同时使用三阶程序升温，很好的解决了这个问题。因为 4-氨基偶氮苯、邻氨基偶氮甲苯和 5-硝基-邻甲苯胺按国标 GB/T17592-2006《纺织品禁用偶氮染料的测定》处理后都要分解，因而本方法没考虑这三种禁用芳香胺。



4,4'-二氨基二苯硫醚	16.630
邻甲苯胺	7.041
2,4-二氨基甲苯	10.628
2,4,5-三甲基苯胺	8.983
邻氨基苯甲醚	8.064
2,4-二甲基苯胺	7.873
2,6-二甲基苯胺	7.869
5-硝基-邻甲苯胺	12.634
2,4,5-三氯苯胺	11.584
萘-d8	7.689
蒽-d10	12.859

由图 1 和表 1 可以看出，除了 2,4-二甲基苯胺 (7.873min) 和 2,6-二甲基苯胺 (7.869min)、3,3'-二氯联苯胺 (16.862min) 和 3,3'-二甲氧基联苯胺 (16.847min)、4,4'-二氨基二苯甲烷 (15.213min) 和 4,4'-二氨基二苯醚 (15.209min) 六种化合物因保留时间太接近而无法有效分离，其它芳香胺都得到了很好的分离。

在使用气相色谱-质谱联用检测有害芳香胺过程中，如果出现异构体共流出的情况，往往会对检验结果产生一定影响。由于这些异构体大都不属于有害芳香胺，如果不能有效地分离，就会对样品造成误判。现在多数的检验方法对于这种情况，都采取气相色谱-FID 检测或气相色谱-质谱检测定性，然后以液相色谱检测进行异构体确认和定量，通过两种方法的共同使用，排除异构体干扰[1-5]。但是采用两种方法互补分析，首先会增加检验成本，降低检验的效率；另外，有时候染料经过前处理后，样品中会存在很多基质，使得有害芳香胺往往被基质掩盖，造成干扰。在这种情况下采用色谱分析，即使异构体可以分离，仍然无法准确定量有害物质。而本文是在气相色谱上完成异构体的分离，然后使用质谱检测器检测特征离子，通过特征离子的丰度定量。这样就避免了受到染料裂解后产生的基质的干扰，可以完成准确的定量。

#### 2.1.2 4 种常见有同分异构体的芳香胺及其异构体的分离情况

按照上面的仪器操作条件,对4种常见有同分异构体的芳香胺和三种内标的混合溶液进行测试,结果如下:

(1) 邻(间、对)氨基苯甲醚

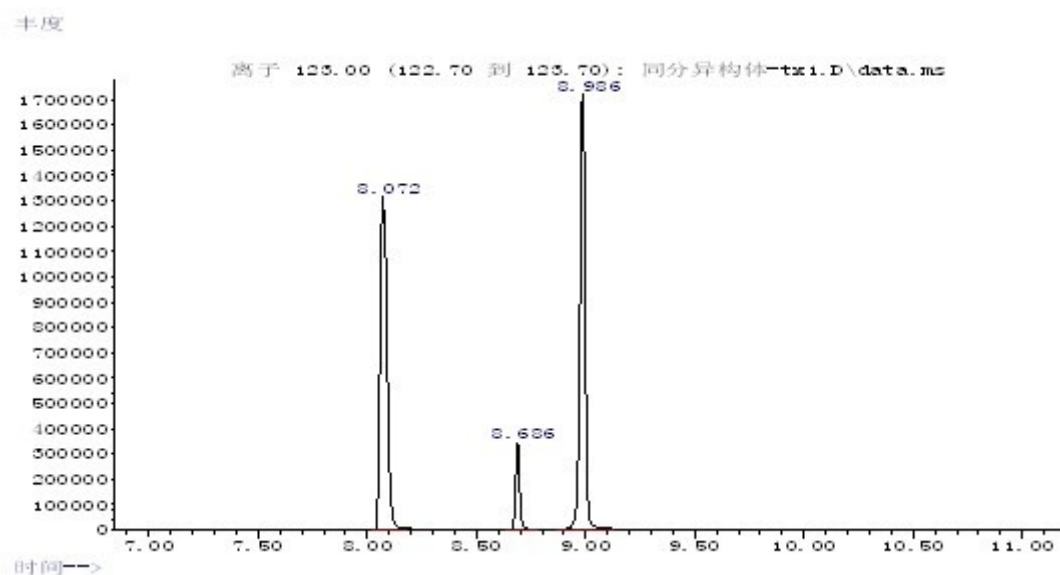


图2 邻(间、对)氨基苯甲醚总离子流图

由图2可以看出,邻氨基苯甲醚及其异构体在本实验条件下,可以得到很好的分离。保留时间分别为:邻氨基苯甲醚(8.072 min);对氨基苯甲醚(8.686 min);间氨基苯甲醚(8.986 min)。虽然对氨基苯甲醚、间氯苯胺和对氯苯胺(8.686 min)无法完全分离,但对邻氨基苯甲醚及其异构体而言仍然不影响假阳性结果的排除。

(2) 对(邻、间)氯苯胺

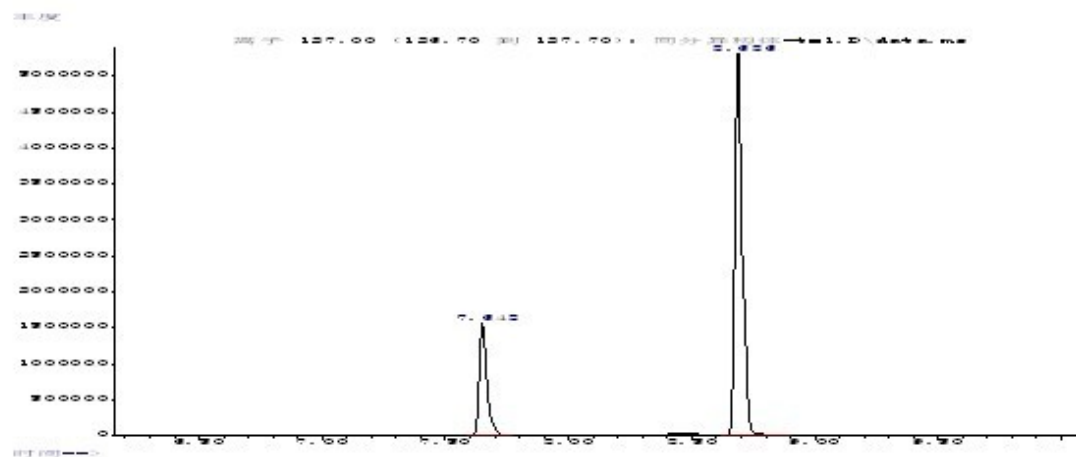


图3 对(邻、间)氯苯胺总离子流图

由图 3 可以看出，对氯苯胺及其异构体在本实验条件下，保留时间分别为：邻氯苯胺(7.648 min)；间氯苯胺、对氯苯胺和对氨基苯甲醚(8.686 min)。虽然邻氯苯胺与其它两种异构体能完全分离，但是间氯苯胺和禁用的对氯苯胺无法完全分离，所以该方法无法保证对氯苯胺假阳性结果的排除。

### (3) 1 (2) -萘胺

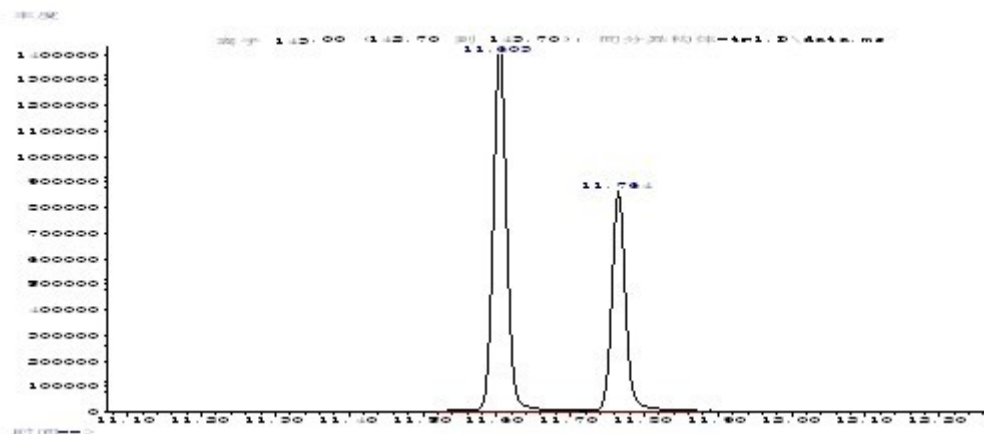


图 4 1 (2) 萘胺总离子流图

由图 4 可以看出，1-萘胺及 2-萘胺在本实验条件下，可以得到很好的分离。保留时间分别为：1-萘胺(11.603 min)；2-萘胺(11.764 min)。

### (4) 邻(间、对)甲基苯胺

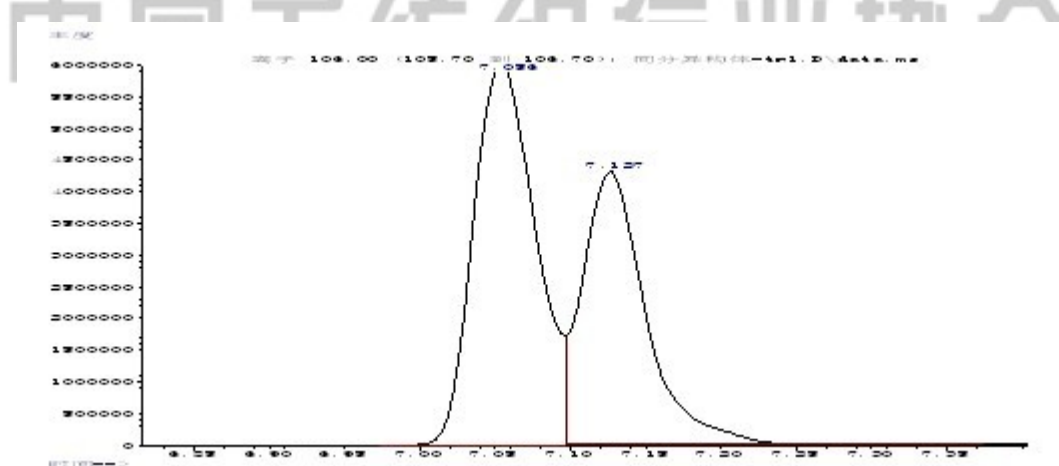


图 5 邻(间、对)甲基苯胺总离子流图

由图 5 可以看出，邻甲基苯胺及其异构体在本实验条件下，也可以得到很好的分离。保留时间分别为：邻甲基苯胺(7.056 min)，间甲基苯胺和对甲基苯胺(7.127 min)虽然无法完全分离，但因二者皆为非禁用芳香胺，所以不影响假阳性结果的排除。

## 2.2 讨论

---

通过上面的数据可以看出，与国标 GB/T17592-2006 推荐的方法相比，本文的检测程序时间缩短了 20 多分钟，检测效率提高了近一倍；最重要的一点是该方法实现了部分同分异构体的分离。通过大量的试验证明，该方法快速、精确、重现性和稳定性好，具有很高的可行性和可靠性。

### 3 结论

从以上分析可以知，本文所采用的方法实现了禁用偶氮染料的快速检测，检测效率高，还实现了部分异构体的分离，可不必再去做异构体的确认，这在一定程度上也提高了检测效率，节约了检测成本，可行性和可靠性好。但是，这种方法还不能实现全部偶氮异构体的完全分离，因此，还有待于做进一步的研究。

### 参考文献

- [1] GB19601-2004, 《染料产品中 23 中有害芳香胺的限量及测定》[S].
- [2] 杨继生, 徐逸云, 蒋华. 对纺织品禁用偶氮染料检测方法的探讨[J]. 印染. 2005, 06:37-39.
- [3] 康云. 禁用偶氮染料检测中的若干问题[J]. 中国纤检. 2005, 8:24-25.
- [4] 胡小钟, 余建新等. 禁用偶氮染料检测中假阳性结果的鉴别方法[J]. 分析化学研究报告. 2000, 28(4):411-416.
- [5] 沈日炯. 染料产品中致癌芳香胺限量标准的制定和 Eco-Text Standard 100 标准的关系[J]. 化工标准计量质量. 2001, 11:3-6.

(作者单位: 国家生态纺织品质量监督检验中心滨州实验室)

### 链接——

崔庆华(出生 1981 年 3 月), 男, 理学硕士, 工程师, 主要研究纺织品检测,  
E-mail: qhcui1981@163.com