

## 纺织品中 4—氨基偶氮苯的还原条件和检测方法探讨

邵玉婉 费国平 中国纤检

偶氮染料是指染料分子结构中含有偶氮基（—N=N—）的染料，这类染料具有色谱齐全、颜色鲜艳、色牢度较高、成本低等优点，被广泛应用在纺织品印染行业。但相关研究表明，部分偶氮染料与人体作用后能够产生多种芳香胺类物质（如 2—萘胺、联苯胺、2,4—二氨基甲苯等），经人体的活化作用后会使细胞的 DNA 结构和功能发生改变，从而诱发细胞癌变或畸变等病变，对人体具有致癌性。因此，欧盟在 2003 年 9 月 11 日公布的第 2002 /61 号令中规定：凡是在还原条件下释放出致癌芳香胺的偶氮染料都禁止使用。我国也将禁用偶氮染料的测试作为国家强制性标准 GB 18401—2003《国家纺织产品基本安全技术规范》的重要检测项目，对于检测出禁用偶氮染料的纺织品，一律禁止生产和销售。

目前国际上明令禁止使用的芳香胺有 24 种，4—氨基偶氮苯（4-amino azo benzene，简称 4-AAB）是其中的一种。GB/T17592—2006《纺织品禁用偶氮染料的测定》，是对除 4—氨基偶氮苯以外的其余 23 种偶氮染料的检测方法标准。此方法标准是先将染料在酸性缓冲溶液中还原成芳香胺，然后检测芳香胺以测定禁用偶氮染料。而 4—氨基偶氮苯在 GB/T17592 中的酸性条件下容易还原，会生成苯胺和对苯二胺，而苯胺和对苯二胺本身未被禁用，且是偶氮染料合成的基本成分，因此若检测出苯胺和对苯二胺，并不能说明使用了 4—氨基偶氮苯染料。所以，4—氨基偶氮苯不能使用常规方法检测。GB/T23344—2009《纺织品 4—氨基偶氮苯的测定》是在碱性环境下还原，此时，4—氨基偶氮苯染料未被分解，可以直接通过仪器测定。

本文初步探讨了碱性 pH 值对 4—氨基偶氮苯的还原反应的影响，同时对纺织品中 4—氨基偶氮苯的测定方法的线性范围、检出限、准确性、重复性等进行了相关研究。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器设备与试剂

热电 DSQ II GC-MS, 毛细管柱, TR-5MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm; 恒温水浴锅; 振荡器; 分析天平。

4-氨基偶氮苯标准品, 固体粉末, 纯度 96.0%; 葱—d10 标准品, 固体粉末, 纯度 96.0%, 均购自 Dr. Ehrenstorfer GmnH。无水乙醚、正己烷, 氢氧化钠、氯化钠、连二亚硫酸钠, 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。所用水均为超纯水。

标准储备液: 4-氨基偶氮苯标准储备液, 1000 mg/L, 溶解在叔丁基甲醚中; 葱—d10 标准储备液, 1000 mg/L, 溶解在正己烷中。标准储备液保存在密封棕色样品瓶中放入冰箱-4℃冷冻保存, 保质期三个月。

标准使用液: 4-氨基偶氮苯标准使用液, 100 mg/L, 从标准储备液稀释所得, 溶解在叔丁基甲醚中; 葱—d10, 100 mg/L 内标标准使用液, 从标准储备液稀释所得, 溶解在正己烷中。标准使用液保存在密封棕色样品瓶中放置冰箱冷藏, 保质期一个月。

### 1.2 样品前处理

将纺织品样品剪碎至 0.5 cm×0.5 cm 以下, 称取 1.00 g 样品于反应器中, 加入 9 mL 20 g/L 的氢氧化钠溶液, 将反应器密闭, 振摇使样品充分浸湿, 然后加入 1 mL 的 200 mg/mL 的连二亚硫酸钠溶液, 摇匀后于 40℃ 恒温水浴中保温 30 min。取出后, 冷却至室温, 然后加入 10 mL 无水乙醚、200 μL 葱—d10 内标标准使用液、7 g 氯化钠粉末, 于振荡器剧烈振摇 45 min, 上层无水乙醚相供 GC-MS 仪器测试。

### 1.3 GC-MS 仪器条件

色谱柱：毛细管柱，TR-5MS，30 m×0.25 mm×0.25 μm；载气：氦气，纯度≥99.999%，流速 1 mL/min；进样口温度：280℃；传输线温度：250℃；检测器 MSD 温度：220℃；离子化方式：EI；离子化电压：70 eV。质量扫描方式：定性使用 scan 模式，扫描范围为 50 μ~300 μ，定量使用 sim 模式，监测离子为 4 氨基偶氮苯 197 μ，葱-d10 188 μ。

柱温：50℃ (0.5 min) , 25 °C/min→280 °C (5 min)。进样量：1 μL。进样方式：分流，分流比 10: 1。

在此仪器条件下，4-氨基偶氮苯和内标葱-d10 混标溶液的总离子流图和质谱图如下：

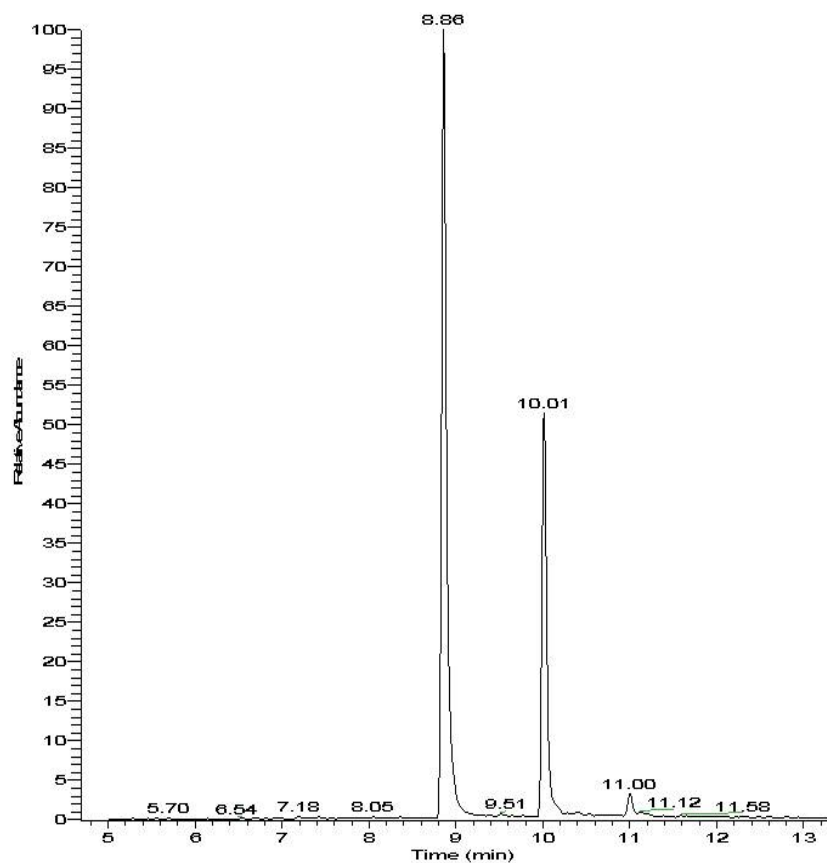


图 1 4-氨基偶氮苯和葱-d10 内标物的总离子流图

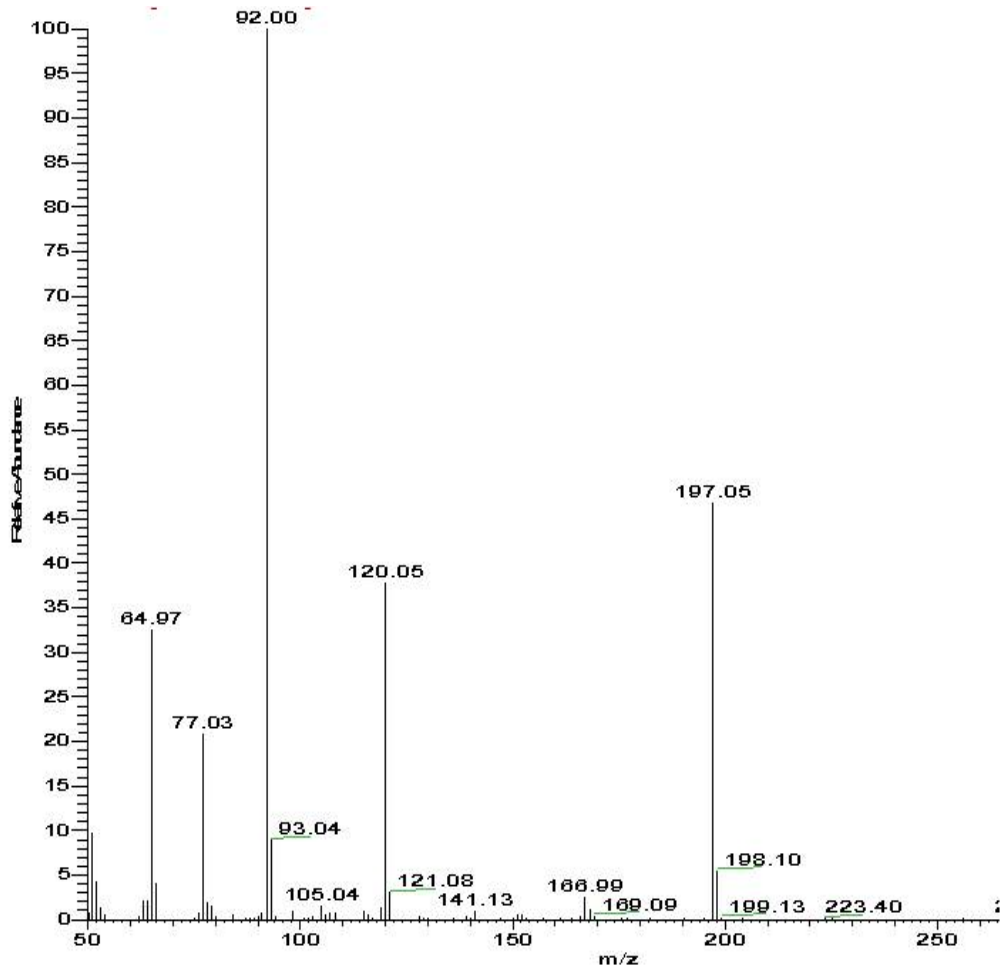


图 2 4-氨基偶氮苯的质谱图

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值对 4-氨基偶氮苯还原反应的影响

配制 pH 值为 11.7、12.7、13.7 的氢氧化钠溶液，分别对 4-氨基偶氮苯做空白加标试验，研究 pH 值对 4-氨基偶氮苯回收率的影响，见图 3。由图可知，碱性的强弱对 4-氨基偶氮苯的还原反应有很大的影响，碱性越强，4-氨基偶氮苯就越不容易被还原分解，当 pH 值达到 13.7（氢氧化钠的浓度为 20 g/L）时，

4—氨基偶氮苯的回收率达到 76%，可以达到测试的要求。可见测试 4—氨基偶氮苯的最佳 pH 值为 13.7。

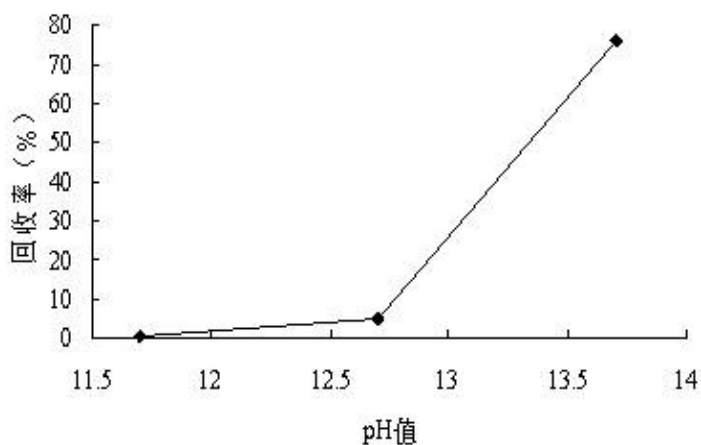


图 3 pH 值对 4—氨基偶氮苯回收率的影响

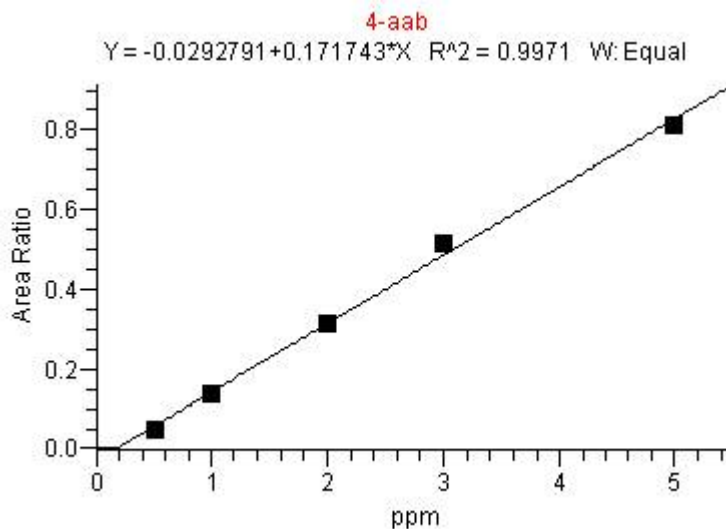
## 2.2 方法的线性范围

线性范围是指试样浓度与响应讯号之间保持线性关系的浓度范围。配制标准系列溶液，其中内标葱—d10 浓度均为 2.0mg/L，4—氨基偶氮苯浓度分别为 0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、5.0 mg/L，标准溶液进行 GC-MS 分析，得到内标校正曲线。曲线的各标准点浓度回读值及曲线线性方程和线性相关系数见表 1，曲线如图 4。本次试验分别对 3 条内标校正曲线进行了方法线性的验证。

表 1 4—氨基偶氮苯标准曲线线性方程、线性相关系数及标准溶液浓度回读结果

标准溶液 浓度/ (mg/L)	标准系列浓度回读值及回收率					
	1		2		3	
	标准溶液回 读值/(mg/L)	回收率	标准溶液回 读值/(mg/L)	回收率	标准溶液回 读值/(mg/L)	回收率
0.5	0.523	104.60%	0.453	90.60%	0.506	101.20%
1.0	1.079	107.90%	0.975	97.50%	1.015	101.50%
2.0	1.894	94.70%	1.994	99.70%	1.873	93.65%
3.0	2.950	98.33%	3.164	105.47%	3.147	104.90%
5.0	5.055	101.10%	4.914	98.28%	4.959	99.18%
标准曲线 线性方程	$Y = -0.029279 + 0.171743X$		$Y = -0.0205451 + 0.167772X$		$Y = -0.0347363 + 0.102521X$	
线性相关 系数 $R^2$	0.9971		0.9967		0.9960	

中国工程分析测试协会



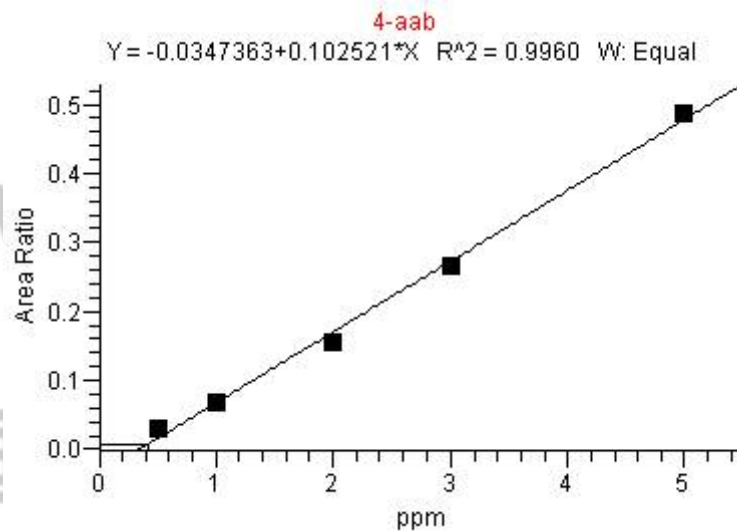
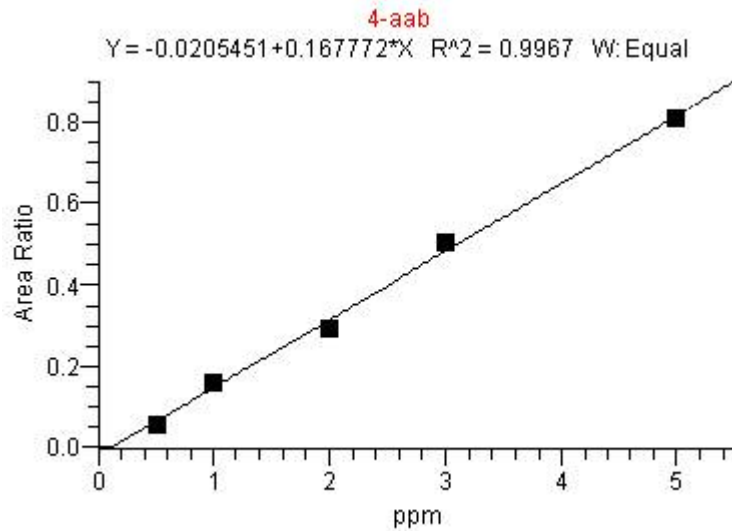


图 4 标准曲线图

由  $R^2$  及线性方程对标准溶液浓度的回读情况可认为此标准曲线线性良好，因此，4—氨基偶氮苯在 0.5~5.0 mg/L 的范围内线性较好。

## 2.2 方法的准确性和重复性验证

方法准确性验证通过加标回收率体现。在待测样品中加入一定已知浓度的标准样品，混合均匀后，按照 GB/T23344—2009 方法进行前处理和仪器分析，计算回收率。回收率计算公式为： $P = (\text{加标试样测定值} - \text{试样测定值}) / \text{加标量} \times 100\%$ ，因为本试验选择的是阴性样品进行加标试验，故试样测定值为 0，所以  $P =$

加标试样测定值/加标量×100%。在本试验中，通过对阴性样品进行低、中、高 3 个浓度水平的加标试验计算回收率。试验结果见表 2。

方法重复性验证是指在相同的测量条件下，对同一被测量进行连续多次测量所得结果之间的一致性。重复性的估算方法通过在同一实验室内，由同一实验人员用相同的实验设备至少做 6 次平行试验，测得的数据用统计的方法计算精密度，一般用相对标准偏差表示。本试验中在相同的检测条件下，称取 1.0g 阴性纺织品样品，分别进行低、中、高 3 个浓度水平的加标试验，每个水平进行 6 次平行试验，通过计算相对标准偏差 RSD 体现方法的重复性效果。试验结果见表 2。

表 2 4—氨基偶氮苯 3 个水平加标试验及 6 次平行测定的结果

试验次数	加标水平/(mg/kg)					
	5.0		20.0		50.0	
	测定值	回收率	测定值	回收率	测定值	回收率
1	4.35	87.00%	14.71	73.55%	33.72	67.44%
2	4.22	84.40%	14.26	71.30%	32.56	65.12%
3	3.92	78.40%	14.09	70.45%	34.35	68.70%
4	4.27	85.40%	14.72	73.60%	30.73	61.46%
5	4.16	83.20%	13.83	69.15%	35.22	70.44%
6	4.10	82.00%	13.66	68.30%	30.77	61.54%
平均值/(mg/kg)	4.17		14.21		32.89	
平均回收率	83.40%		71.06%		65.78%	
标准偏差 SD	0.15		0.44		1.87	
相对标准偏差 RSD	3.60%		3.10%		5.69%	

由试验结果可见：在样品中添加水平分别为 0.5 mg/kg、2.0 mg/kg、5.0 mg/kg 时，加标回收率值均在 60%~90%之间，6 次平行测定的平均加标回收率

分别为：84.40%、71.06%、65.78%，均达到了 GB/T23344—2009 中对回收率 60%~80%的要求。同时，3 个加标水平 6 次平行测定的相对标准偏差 RSD 分别为 3.60%、3.10%、5.69%，国标要求不大于 10%即可，可见方法的重复性较好。

综上，方法的准确度和重复性均达到了检测方法要求。

### 2.3 方法的复现性

复现性是指在不同的测量条件下，对同一被测量进行连续多次测量所得结果之间的一致性。复现性的估算方法：在同一实验室内，由两个不同实验人员用相同的实验条件做平行试验，测得的数据用统计的方法计算精密度，一般用相对标准偏差表示。

在相同的检测条件下，由不同实验人员用同一实验设备对同一添加水平后的纺织品中 4-氨基偶氮苯进行测定，分别做双样，试验结果如表 3。

表 3 复现性试验结果

检测项目	检测结果/ (mg/kg)			
	人员 1		人员 2	
	1	2	1	2
4-氨基偶氮苯	13.34	12.64	12.36	12.14
平均值	12.99		12.25	
相对标准偏差	4.15%			

由试验结果可知，复现性的相对标准偏差为 4.15%，复现性能满足检测的要求。

## 2.4 方法的检测限

通过对样品进行 10 次最低点加标试验，计算标准偏差，方法的检测限 MDL 以 3 倍标准偏差值表示，试验结果如表 4。

表 4 方法的检测限

加标浓度/ (mg/kg)	5.0
样品中 4—氨基偶氮苯检测值/(mg/kg)	
1	4.35
2	4.22
3	3.92
4	4.27
5	4.16
6	4.10
7	4.18
8	4.23
9	4.37
10	4.22
平均值/(mg/kg)	4.20
标准偏差 SD/ (mg/kg)	0.13
方法检出限 $3 \times SD$ / (mg/kg)	0.39

由试验结果得知，本方法的检测限 MDL 为 0.39 mg/kg，进位取值 0.5mg/kg。GB/T23344—2009 中要求方法的检测限为 5.0 mg/kg，可见本方法的检测限小于 5.0 mg/kg，说明本方法达到了国标中对 4—氨基偶氮苯的检测要求。

### 3 结论

试验结果显示：测试 4—氨基偶氮苯的最佳 pH 值为 13.7，氢氧化钠的浓度为 20 g/L；4 氨基偶氮苯在浓度为 0.5~5.0 mg /L 时，线性良好，相关系数达到 0.996 以上；方法的准确性验证试验中，样品加标回收率值在 60%~90%之间，达到了 GB/T23344—2009 中对回收率至少在 60%~80%的要求；方法重复性验证试验中，3 个加标水平 6 次平行测定的相对标准偏差 RSD 分别为 3.60%、3.10%、5.69%，可见方法的重复性较好；方法复现性验证试验中，相对标准偏差 4.15%，复现性良好；本方法对 4—氨基偶氮苯的检测限 MDL 为 0.5mg/kg，达到了 GB/T23344—2009 中的检出限要求（5.0 mg/kg）。综上所述本实验方法能够满足 GB/T23344—2009 测试要求。

[www.cwta.org.cn](http://www.cwta.org.cn)

中国毛纺织行业协会