

纺织品中常见5种芳香胺鉴定体系的建立

王田田, 田妹

(江苏省纺织产品质量监督检验研究院, 江苏 南京 210007)

摘要:针对纺织品禁用偶氮染料检测中常见的5种芳香胺(邻甲苯胺、对氯苯胺、2-萘胺、4-氨基联苯、4,4'-二氨基二苯甲烷),参照纺织品禁用偶氮染料检测中常用的3种仪器配置条件,通过优化仪器的检测参数,分别建立了针对性的同分异构体定性确认方法。该方法对提高检测工作中同分异构体的鉴定效率具有指导意义,使鉴定工作更具有针对性和准确性。检测工作中可以按照实验室的实际检测配置选择不同的鉴定方法,方便快捷。

关键词:禁用偶氮染料;同分异构体;气质联用;高效液相色谱

中图分类号:TS 197 文献标志码:A 文章编号:1000-4033(2015)09-0071-04

Identification System Used for Inspection of Five Aromatic Amines in Textiles

Wang Tiantian, Tian Zhu

(Jiangsu Textiles Quality Services Inspection Testing Institute, Nanjing, Jiangsu 210007, China)

Abstract: According to the five common kinds of aromatic amines in the detection of interdictory AZO Dyes in fabric, such as o-toluidine, p-chloroaniline, 2-naphthylamine, 4-aminobiphenyl, 4,4'-methylenedianiline, and referring to three kinds of configuration conditions for the detection, a qualitative method for the identification of the identity of the isomers was established by optimizing the parameters of the instrument. The results show that this method has the guiding significance for improving the identification efficiency of the isomers in the detection work, and makes identification work more targeted and accurate. Different identification methods could be chosen in accordance with the actual laboratory detection situation, which are convenient and quick.

Key words: Interdictory AZO Dyes; Isomeric; GC/MS; HPLC

在禁用芳香胺的检测技术方面,目前国内大多数检测机构以灵敏度高、选择性好的气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)为主要的定性分析手段,通过比较试样和标样的保留时间和质谱图,确认样品中是否含有禁用芳香胺。GC-MS法在定性分析方面具有明显优势,它利用特征质量离子分析技术,建立禁用芳香胺特征质量离子分析方法,只需少量针对性的分析判断即可快速准确地得出定性结论。特征离

子分析法排除了杂质干扰,不仅提高了定性选择性,还可用于定量测定。但目前GC-MS检测方法对于禁用芳香胺同分异构体的分离有一定的难度,部分禁用芳香胺与其同分异构体的保留时间相同或相近,从质谱图上无法分辨出来,难以利用特征离子对其进行定性和定量,从而导致假阳性结果的产生^[1]。

GB/T 17592—2011《纺织品 禁用偶氮染料的测定》中也提到,用

GC-MS法进行定性,必要时选用另外一种或多种方法对异构体进行确认。一般定性确认时,使用带二极管阵列的高效液相色谱,这样就增加了仪器配备,提高了检测成本。季浩^[2]、崔庆华^[3]等提出通过优化色谱条件的方法利用GC-MS对同分异构体进行区分,但是其中涉及的中极性色谱柱DB-17MS并不是检测禁用偶氮染料的主流色谱柱,实际检测时方法适用性较低。

较常见的色谱分析配置有

基金项目:江苏省质量技术监督局科技项目(KJ133820)。

作者简介:王田田(1984—),男,助理工程师,硕士。主要从事纺织品安全性能检验工作。

GC-MS 的 DB-5MS^[4]弱极性毛细管柱、DB-35MS^[5]中极性毛细管柱以及高效液相色谱(HPLC)的 C18 柱^[4-5]。随着纺织品工艺的不断变化及样品的不断复杂化,在有限的检测条件下为了提高纺织品偶氮染料检测的针对性和准确性,亟须建立一种多选择性的、针对常检出芳香胺的鉴定体系。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

GC7890-MS5977 型、GC7890-MS5975 型气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司),1200 型高效液相色谱(配有二极管阵列检测器,美国安捷伦公司),电子天平(精度为 0.000 1,梅特勒·托利多,型号为 AL204)。

邻甲苯胺及其同分异构体间甲苯胺、对甲苯胺;对氯苯胺及其同分异构体间氯苯胺、邻氯苯胺;2-萘胺及其同分异构体 1-萘胺;4-氨基联苯及其同分异构体 3-氨基联苯、2-氨基联苯;4,4'-二氨基二苯甲烷及其同分异构体 3,3'-二氨基二苯甲烷。以上芳香胺标准物质纯度均大于 98%,由美国 Accu-standard 公司提供。甲醇(HPLC 级,美国天地公司)。

1.2 标准溶液制备

准确称取每种芳香胺标准物质 0.05 g,用甲醇定容至 50 mL,分别得到芳香胺 1 000 μg/mL 浓度的标准储备溶液。

准确移取各芳香胺及其对应同分异构体的标准储备液各 2.5 mL,用甲醇定容至 50 mL,得到 50 μg/mL 的单标溶液及混合标准溶液共 5 组。其中,每个目标芳香胺的单标,及目标芳香胺与其所有对应的同分异构体的混标为一组。本文研究的目的是区分目标物与其同分

异构体都配制到一个工作溶液中并进行有效分离才有实际意义,单标则是为了在确定有效分析方法后对相应物质峰进行定性。

1.3 仪器检测条件

1.3.1 GC-MS 检测条件

a. 色谱

毛细管色谱柱型号(规格)

DB-5MS 型和 DB-35MS 型

(0.25 mm×30.00 m×0.25 mm)

进样口温度

DB-5MS 型 250 ℃

DB-35MS 型 260 ℃

载气 氦气

载气流速 1.0 mL/min

接口温度 270 ℃

进样量 1 μL

进样方式 分流

分流比 10:1

b. 质谱

离子化方式 EI

离子化电压 70 eV

离子源温度 230 ℃

四级杆温度 150 ℃

质量扫描范围 50~350 amu

1.3.2 HPLC 检测条件

色谱柱型号(规格)

Eclipse XDB-C18

(4.6 mm×250 mm×5 μm)

进样量 5 μL

检测波长 240 nm

流动相 A 一级水

流动相 B 甲醇(HPLC 级)

梯度洗脱程序见表 1。

2 结果及讨论

2.1 检测优化条件

HPLC 优化条件见 1.2.3。GC-MS 法优化条件见表 2。

表 1 梯度洗脱程序

时间/min	0	15.00	16.00	30.00	45.00	45.10	53.00
甲醇含量/%	15	45	40	50	75	75	15
流速/(mL·min ⁻¹)	0.70	0.80	0.75	0.80	0.70	1.00	1.00

表 2 GC-MS 法优化条件

化合物名称	GC-MS 色谱柱型号	优化条件
邻甲苯胺	DB-5MS	40 ℃ (1 min) $\xrightarrow{2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 100 ℃ $\xrightarrow{50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 ℃
	DB-35MS	40 ℃ (1 min) $\xrightarrow{30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 100 ℃ (1 min) $\xrightarrow{2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 110 ℃ $\xrightarrow{50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 310 ℃
对氯苯胺	DB-5MS	60 ℃ (1 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 131 ℃ (1 min) $\xrightarrow{50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 ℃ (1 min)
	DB-35MS	100 ℃ (2 min) $\xrightarrow{15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 140 ℃ (1 min) $\xrightarrow{15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 150 ℃ (1 min) $\xrightarrow{50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 310 ℃
2-萘胺	DB-5MS	100 ℃ $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 190 ℃ (1 min) $\xrightarrow{50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 ℃ (1 min)
	DB-35MS	100 ℃ (2 min) $\xrightarrow{15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 195 ℃ (1 min) $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 210 ℃ (1 min) $\xrightarrow{50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 310 ℃
4-氨基联苯	DB-5MS	100 ℃ $\xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 200 ℃ (1 min) $\xrightarrow{50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 ℃ (1 min)
	DB-35MS	100 ℃ (2 min) $\xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 270 ℃ $\xrightarrow{50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 310 ℃
4,4'-二氨基二苯甲烷	DB-5MS	100 ℃ $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 260 ℃ (1 min) $\xrightarrow{\quad}$ 280 ℃
	DB-35MS	150 ℃ $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 260 ℃ (5 min) $\xrightarrow{50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 310 ℃

2.2 测试结果

各组化合物的分离效果见图1—图5,其中丰度即响应值。

结合图1—图5,整理得出表3,其中分离度是指相邻化合物的分离程度,是分离效果的评定标准。

2.3 分析与讨论

2.3.1 邻甲苯胺的分离效果

结合图1和表3可以得出:GC-MS方法中后两种化合物的分离度都大于1.0,达到了基本分离,前两种化合物的分离度虽不到1.0,未能达到基本分离,但从色谱图上看,已明显分离,可以准确定性;HPLC方法中前两种化合物的分离度大于1.0,达到了基本分离,后两种化合物的分离度虽不到1.0,未能达到基本分离,但从色谱图上看,已明显分离,可以准确定性。

2.3.2 对氯苯胺的分离效果

结合图2和表3可以得出:GC-MS方法中前两种化合物的分离度都大于1.5,达到了完全分离,后两种化合物的分离度虽不到1.0,未能达到基本分离,但从色谱图上看,已明显分离,可以准确定性;HPLC方法中3种化合物的分离度大于1.5,达到了完全分离,可以准确定性。

2.3.3 2-萘胺的分离效果

结合图3和表3可以得出:GC-MS方法中前一种方法两种化合物的分离度大于1.5,达到了完全分离,后一种方法两种化合物的分离度达到了1.0,达到基本分离,两种方法都可以准确定性;HPLC方法中两种化合物的分离度大于1.5,达到完全分离,可以准确定性。

2.3.4 4-氨基联苯的分离效果

结合图4和表3可以得出:GC-MS方法中前一种方法前两种

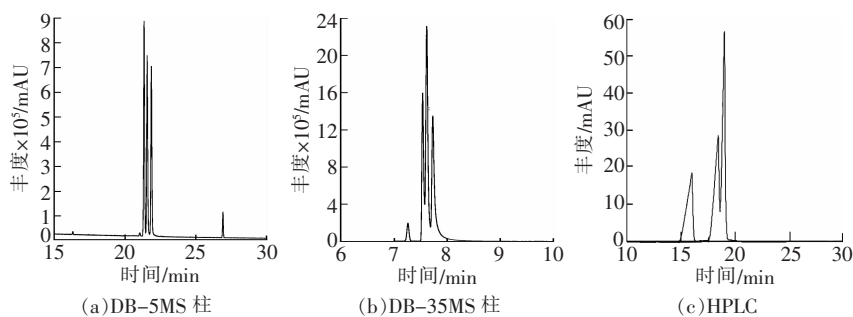


图1 邻甲苯胺的分离效果

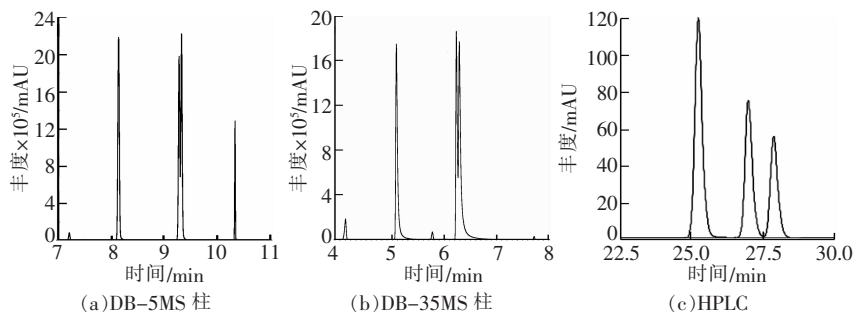


图2 对氯苯胺的分离效果

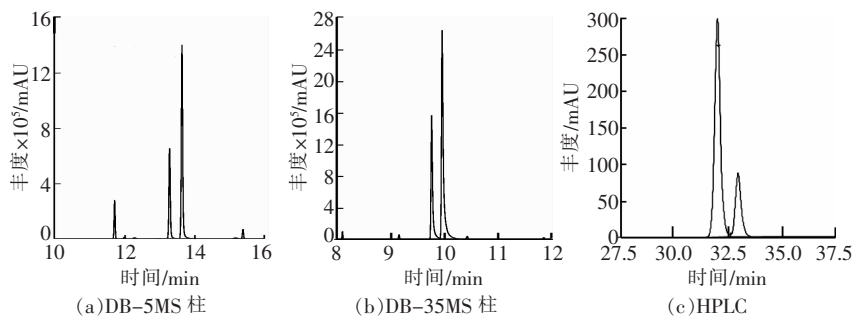


图3 2-萘胺的分离效果

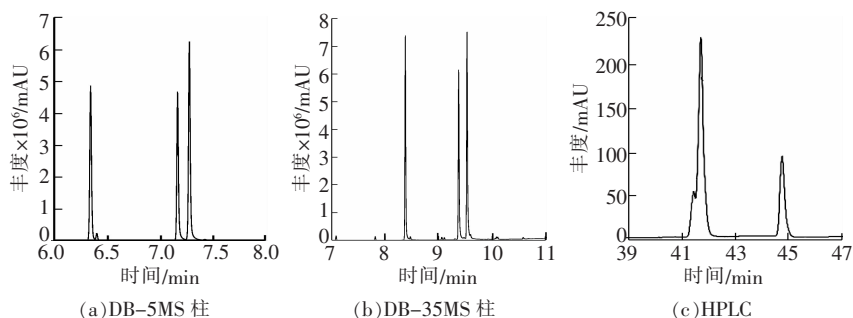


图4 4-氨基联苯的分离效果

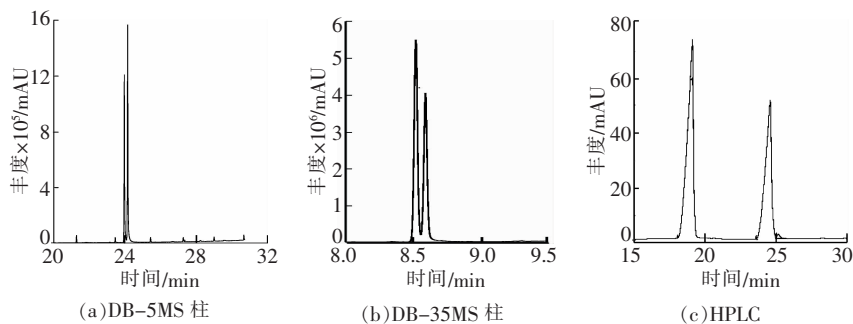


图5 4,4'-二氨基二苯甲胺的分离效果

表 3 各组化合物的鉴定方法及相应的出峰顺序和分离度

化合物名称	须鉴定同分异构体数目	鉴定方法	出峰顺序(保留时间)	分离度
邻甲苯胺	2	GC-MS (DB-5MS 柱)	邻甲苯胺 (21.343 min)、对甲苯胺 (21.564 min)、间甲苯胺 (21.864 min)	0.984、1.253
		GC-MS (DB-35MS 柱)	对甲苯胺 (7.540 min)、邻甲苯胺 (7.616 min)、间甲苯胺 (7.731 min)	0.768、1.065
		HPLC	对甲苯胺 (15.981 min)、间甲苯胺 (18.410 min)、邻甲苯胺 (18.975 min)	2.208、0.815
对氯苯胺	2	GC-MS (DB-5MS 柱)	邻氯苯胺 (5.078 min)、间氯苯胺 (6.230 min)、对氯苯胺 (6.288 min)	12.915、0.692
		GC-MS (DB-35MS 柱)	邻氯苯胺 (5.078 min)、间氯苯胺 (6.230 min)、对氯苯胺 (6.288 min)	7.133、0.674
		HPLC	对氯苯胺 (25.239 min)、间氯苯胺 (26.984 min)、邻氯苯胺 (27.872 min)	3.144、1.573
2-萘胺	1	GC-MS (DB-5MS 柱)	1-萘胺 (13.272 min)、2-萘胺 (13.628 min)	1.899
		GC-MS (DB-35MS 柱)	1-萘胺 (9.758 min)、2-萘胺 (9.955 min)	1.097
		HPLC	2-萘胺 (31.983 min)、1-萘胺 (32.940 min)	1.667
4-氨基联苯	2	GC-MS (DB-5MS 柱)	4-氨基联苯 (6.341 min)、3-氨基联苯 (7.162 min)、2-氨基联苯 (7.274 min)	8.734、1.028
		GC-MS (DB-35MS 柱)	2-氨基联苯 (8.380 min)、3-氨基联苯 (9.378 min)、4-氨基联苯 (9.536 min)	12.321、1.756
		HPLC	3-氨基联苯 (41.451 min)、4-氨基联苯 (41.719 min)、2-氨基联苯 (44.472 min)	0.541、3.752
4,4'-二氨基二苯甲烷	1	GC-MS (DB-5MS 柱)	3,3'-二氨基二苯甲烷 (24.960 min)、4,4'-二氨基二苯甲烷 (25.193 min)	1.518
		GC-MS (DB-35MS 柱)	3,3'-二氨基二苯甲烷 (8.509 min)、4,4'-二氨基二苯甲烷 (8.581 min)	0.870
		HPLC	4,4'-二氨基二苯甲烷 (19.108 min)、3,3'-二氨基二苯甲烷 (24.577 min)	13.865

化合物的分离度大于 1.5, 达到了完全分离, 后两种化合物的分离度大于 1.0, 达到了基本分离; GS-MS 方法中后一种方法 3 种化合物的分离度都超过了 1.5, 达到完全分离, 两种方法都可以准确定性; HPLC 方法中后两种化合物的分离

度大于 1.5, 达到了完全分离, 前两种化合物的分离度虽不到 1.0, 未能达到基本分离, 但从色谱图上看, 已明显分离, 可以准确定性。2.3.5 4,4'-二氨基二苯甲烷的分离效果

结合图 5 和表 3 可以得出:

GC-MS 方法中前一种方法两种化合物的分离度大于 1.5, 达到了完全分离; 后一种方法两种化合物的分离度虽不到 1.0, 未能达到基本分离, 但从色谱图上看, 已明显分离, 可以准确定性; HPLC 方法中两种化合物的分离度大于 1.5, 达到了完全分离, 可以准确定性。

3 结束语

纺织品禁用偶氮染料检测中, 如果用相关标准给出的检测条件, 会有多种异构体保留时间相同或非常接近, 而这些异构体的质谱图又非常相似, 从而造成无法准确定性和定量; 如采用其他分析手段共同鉴定, 如: 气相色谱、液相色谱, 则需要重新寻找条件, 而且更换仪器费时费力。

本文参照纺织品禁用偶氮染料检测中常用的 3 种仪器配置条件, 针对常检出的 5 种化合物, 通过优化仪器的部分程序, 分别给出了 3 种准确有效的鉴定方法。日常检测中, 实验室可以根据现有仪器条件选择一种或者几种方法对这 5 种化合物及其同分异构体进行准确鉴定。

参考文献

- [1] 诸佩菊, 李卫东, 王麟. 我国纺织品禁用偶氮染料检测情况分析[J]. 上海纺织科技, 2012, 40(7): 1-3.
- [2] 季浩. 染料产品中几种常见有害芳香胺异构体的鉴别[J]. 染料与染色, 2007, 44(6): 54-56.
- [3] 崔庆华, 郝永, 杨晓勇, 等. 纺织品禁用偶氮染料检测方法研究[J]. 中国纤检, 2010(10): 66-68.
- [4] GB/T 17592—2011 纺织品 禁用偶氮染料的测定[S].
- [5] EN14362-1-2012 Textiles—Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants[S].

收稿日期 2015 年 2 月 30 日