

GC-MS 与 HPLC/DAD 联用对纺织品 中 4-氨基偶氮苯的测定

廖梅东^{1,2}, 杭义萍¹

(1. 华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640; 2. 天祥(广州)技术服务有限公司, 广东 广州 510663)

摘要: 从化学反应条件的控制及气相色谱-质谱 (GC-MS) 和高效液相色谱-二极管阵列检测器 (HPLC/DAD) 联用方面, 探讨了 4-氨基偶氮苯的检测方法。实验表明, 在样品中加入氢氧化钠, 样品中的 4-氨基偶氮苯和新鲜配制的连二亚硫酸钠发生反应, 使 4-氨基偶氮苯的碳碳双键断裂。释放的 4-氨基偶氮苯在氯化钠存在的混合物中与叔丁基甲醚进行液液萃取。取叔丁基甲醚层进行分析, 通过 GC-MS 的保留时间及特征离子碎片并结合 HPLC/DAD 紫外法对 4-氨基偶氮苯进行定性和定量分析。4-氨基偶氮苯在 2.5~30 mg/kg 范围内呈良好的线性关系, 其线性方程为: $y = 91.23x + 5.272$ 相关系数 $r = 1.000$ 检出限为 3.20 mg/kg 平均回收率不低于 90%。

关键词: 纺织品; 4-氨基偶氮苯; GC-MS; HPLC/DAD

中图分类号: O657.63; TS529.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2010)08-0846-04

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2010.08.018

Determination of 4-Aminoazobenzene in Textile by GC-MS and HPLC/DAD

LAO Meirong^{1,2}, HANG Yiping¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640 China; 2. Intertek Testing Services Guangzhou Limited, Guangzhou 510663 China)

Abstract A method for the determination of 4-aminoazobenzene was developed with two aspects of the control of chemical reaction conditions and the combination of GC-MS and HPLC/DAD. The results showed in the presence of sodium hydroxide, 4-aminoazobenzene could react with fresh sodium dithionite solution, and broke the carbon-carbon double bond of 4-aminoazobenzene. The prepare time of sodium dithionite solution should be less than 3 hours to ensure its reductive. The product of 4-aminoazobenzene was extracted with *t*-butylmethyl ether in the presence of sodium chloride in 5 min. The analysis of 4-aminoazobenzene in organic layer of *t*-butylmethyl ether was carried out by GC-MS and HPLC/DAD method. A good linear relationship was obtained over the concentration of 4-aminoazobenzene in the range of 2.5~30 mg/kg. The linear equation was $y = 91.23x + 5.272$ with a correlation coefficient of 1.000. The detection limit was 3.20 mg/kg and the average recoveries were not less than 90%.

Key words textile; 4-aminoazobenzene; GC-MS; HPLC/DAD

我国是纺织品出口大国, 现阶段我国及欧美各国均制定了包括印染工艺中应用的偶氮染料的安全性在内的许多“绿色堡垒”, 以保障消费者的权益^[1]。分子结构中含有偶氮基的染料统称为偶氮染料。部分有害偶氮染料经与人体代谢过程中释放的成分混合并发生偶氮基还原反应后, 可能会释放有致癌危险的芳香胺^[2]。欧盟^[3-5]、德国^[6-8]以及我国^[9-10]相应制定了不同纺织物料的检测方法对 4-氨基偶氮苯进行检测^[11]。因为 4-氨基偶氮苯极不稳定, 容易分解成苯胺和 1,4-二氨基苯, 仅靠官方制订的方法不足以确定^[12], 其存在与否需用特定方法进一步确认。现阶段只有德国介绍了 4-氨基偶氮苯定量分析的方法^[13]。但德国标准只简要介绍了其测定方法: 将织物浸置于含有氢氧化钠溶液的密闭容器中, 在 40℃ 的水浴与连二亚硫酸钠发生反应, 释放的 4-氨基偶氮苯在氯化钠存在的混合物中与醋酸乙酯进

收稿日期: 2010-03-17 修回日期: 2010-06-13

第一作者: 廖梅东 (1982-), 女, 广东韶关人, 硕士研究生

通讯作者: 杭义萍, Tel: 020-22236516, E-mail: yphang@scut.edu.cn

行液液萃取, 取醋酸乙酯萃取液用 GC-MS 分析。

本文在德国方法的研究基础上进一步考察 4-氨基偶氮苯的测试方法。在样品中加入氢氧化钠溶液, 样品中的 4-氨基偶氮苯和新鲜配制的连二亚硫酸钠发生反应, 使 4-氨基偶氮苯的碳碳双键断裂。释放的 4-氨基偶氮苯在氯化钠存在的混合物中与叔丁基甲醚进行液液萃取, 取叔丁基甲醚层进行分析。通过 GC-MS 的保留时间及特征离子碎片^[14]并结合 HPLC/DAD 紫外法对 4-氨基偶氮苯进行了定性和定量分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A /5975C GC/MS Agilent HPLC (Agilent 1200 series), 普通水浴锅, 精确到 0.1 mg 的分析天平, 振荡器, 实验室通用的玻璃仪器, 50 mL 带帽玻璃试管。

甲醇和叔丁基甲醚为色谱纯, 其余试剂均为分析纯。柠檬酸盐缓冲液 (0.06 mol/L, pH = 6.0): 取 12.526 g 柠檬酸和 6.320 g 氢氧化钠, 溶于超纯水中, 定容于 1 000 mL 容量瓶; 200 g/L 连二亚硫酸钠溶液: 取 20 g 连二亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 含量不小于 85%) 溶于 100 mL 超纯水 (新鲜配制); 2% 氢氧化钠水溶液: 取 2 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中。

1.2 标准溶液的配制

用甲醇将 4-氨基偶氮苯、苯胺、1,4-二氨基苯分别配制成 5 000 mg/L 的溶液, 避光密封后保存在冰箱冷冻箱中 (单标, 每月配制); 取 2 mL 5 000 mg/L 单标于 100 mL 容量瓶中, 甲醇定容, 配制成 100 mg/L 混标, 密封避光存于冰箱冷冻箱中 (每周配制); 每天配制标准工作液 (2.5、5.0、10、15、30 mg/L)。由于 4-氨基偶氮苯、苯胺、1,4-二氨基苯的稳定性较差, 易造成定量不准确, 使检验结果偏差较大, 因此所有的标准品均在 -18℃ 的环境下避光密封保存。

1.3 样品处理

皮革样品先脱脂: 称取 1.00 g 试样于 50 mL 试管中, 加入 20 mL 正己烷, 置于 40℃ 水浴超声波中处理 20 min, 滗掉正己烷, 重复上述步骤 1 次。脱脂后的试样自然风干。含聚酯的织物先用 20 mL 三氯甲烷抽提 30 min, 抽提液冷却至室温后用 65℃ 的旋转蒸发仪蒸去溶剂; 用 2 mL 甲醇将剩余物完全转移到 50 mL 的带盖试管中。

样品中加入 9 mL 2% NaOH 水溶液, 所有样品要浸湿。加入 1.0 mL 新鲜配制的连二亚硫酸钠溶液后立即摇匀。将此密闭试管置于 40℃ 水槽中振荡 30 min。取出后立即用冰水冷却, 2 min 内冷却到室温。加入 7 g 氯化钠和 10 mL 叔丁基甲醚, 旋紧盖子, 置于振荡器中振荡 45 min, 取约 1 mL 的有机层进行分析。

1.4 色谱分析条件

1.4.1 气相色谱-质谱联用仪 DB-35MS (J&W) Column 毛细管柱 (交联 35% 硅氧烷, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 柱温: 采用程序升温, 60℃ (1 min), 以 15℃/min 升至 200℃, 再以 20℃/min 升至 310℃ (3 min); 载气: 高纯氮气 (纯度不低于 99.999%), 流速: 1 mL/min; 进样口温度: 220℃; 进样体积: 1:1, 脉冲不分流; 扫描范围: 50~350 u; 电离方式及电压: EI 70 eV。

1.4.2 高效液相色谱 二极管阵列检测器 色谱柱: Eclipse XDB C₁₈ (5 μm, 250 mm × 4.6 mm); 流速: 0.7 mL/min; 柱温: 30℃; 进样量: 10 μL; 检测器: DAD; 流动相 A: 甲醇; 流动相 B: pH = 6.9 的磷酸二氢铵-磷酸氢二钠溶液; 流动相梯度见表 1; 检测波长: 240、320 nm。

2 结果与讨论

2.1 萃取溶剂的选择

萃取溶剂需满足的首要条件是其密度必须小于水, 其次是溶解待测物的能力强。欧洲标准推荐用于仪器定性、定量分析的溶剂包括: 甲醇、醋酸乙酯和叔丁基甲醚。GB 标准用乙醚代替叔丁基甲醚。虽然可以节约分析成本, 但由于两者的

表 1 HPLC 流动相梯度
Table 1 The mobile phase gradient of HPLC

Time t/min	Mobile phase A/%	Mobile phase B/%	Pattern of change
0	50	50	-
15	90	10	Linearity
20	90	10	Linearity
25	50	50	Linearity
30	50	50	Linearity

化学性质存在差异,对芳香胺的溶解性能也不相同,造成国家标准(GB)分析结果的准确度低于欧洲标准。甲醇、醋酸乙酯、乙醚、叔丁基甲醚对 4-氨基偶氮苯的萃取量分别为 23 25 20 29 mg/kg 叔丁基甲醚效果最好,故本实验采用叔丁基甲醚作为萃取剂。

2.2 还原剂连二亚硫酸钠配制的时间控制

样品浸置于含有氢氧化钠溶液的密闭容器中,在 40℃ 下与 200 g/L 的连二亚硫酸钠发生反应,此为检测 4-氨基偶氮苯的关键步骤之一。标准中未规定连二亚硫酸钠配制的时间,而连二亚硫酸钠在水分、湿气、氧气中容易分解。实验结果表明,配好的连二亚硫酸钠溶液放置不到 8 h 其有效成分即会有明显损失,放置 1 d 后有效成分几乎全部损失。检测中如果还原不充分,会影响定量结果,故在实际还原过程中,应该掌握好配液的时间,最佳反应时间确定为小于 3 h。

2.3 冷却到振荡的时间控制

还原反应的程度与反应时的酸碱度、温度、时间和其它处理条件有关。因此一旦在规定的温度下达到一定的反应时间,必须在尽可能短的时间内(2 min)将反应物温度降至室温(20~25℃),从冷却到加入 7 g 氯化钠和 10 mL 叔丁基甲醚并置于振荡器上的过程不能超过 5 min,以免发生过度反应^[15],确保分析结果的重复性。如图 1 所示,从冷却到上振荡器这一过程如果超过 5 min,4-氨基偶氮苯的回收率会明显降低。

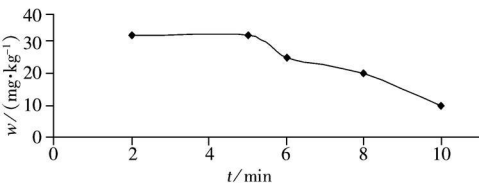


图 1 反应时间对 4-氨基偶氮苯回收率的影响
Fig 1 Effect of reaction time on recovery of 4-aminobenzene

2.4 线性方程、检出限与加标回收率

4-氨基偶氮苯在 2.5~30 mg/kg 范围内呈良好的线性关系,其线性方程为: $y = 91.23x \text{ (mg/L)} + 5.272$, 相关系数 $r = 1.000$ 。采用在空白中添加标准溶液的方法,对 4-氨基偶氮苯进行加标回收率实验。加标水平为 10 15 30 mg/kg 每个水平重复 5 次,实验结果见表 2。平均回收率为 90%~91%,相对标准偏差(RSD)为 1.0%~1.2%,以信噪比 $S/N = 3$ 计算 4-氨基偶氮苯的方法检出限为 3.20 mg/kg。MDL 的计算:先计算 5 次实验的标准偏差 SD, $MDL = SD \times t$; 在置信度为 0.99 时, t 值为 3.365。

表 2 4-氨基偶氮苯的回收率及方法检出限
Table 2 Recoveries and method detection limits of 4-aminobenzene

Added $w/(mg \cdot kg^{-1})$	Recovery R/%						SD	RSD $s_r/\%$	MDL $w/(mg \cdot kg^{-1})$
	Trial 1	Trial 2	Trial 3	Trial 4	Trial 5	Average			
10	90	90	89	90	91	90	1.0	1.1	3.37
15	93	91	91	90	90	91	1.1	1.2	3.60
30	92	92	92	90	91	91	0.95	1.0	3.20

2.5 方法的定性与定量

本实验通过 GC-MS 比较试样与标样的保留时间及质谱特征离子,并结合 HPLC/DAD 紫外进行定性,通过扫描特征离子,运用 NIST 数据库确定样品中含有 4-氨基偶氮苯,见图 2。4-氨基偶氮苯的出峰时间是 7.28 min,其特征离子 92 197 65 和 120 的丰度和质荷比较好。如果 GC-MS 检出 4-氨基偶氮苯,则用 HPLC/DAD 进一步确认,并用标准曲线进行定量分析。图 3A 是 4-氨基偶氮苯的 HPLC/DAD 色谱图,图中的出峰时间是 17.281 min,与标准的出峰时间一致,峰形的相似度很高。可通过紫外光谱检测,进一步确定。图 3B 是 4-氨基偶氮苯的 UV-Vis 光谱图,其与标准图库中 4-氨基偶氮苯的 UV-Vis 光谱图的匹配度高达 999 以上,这也是

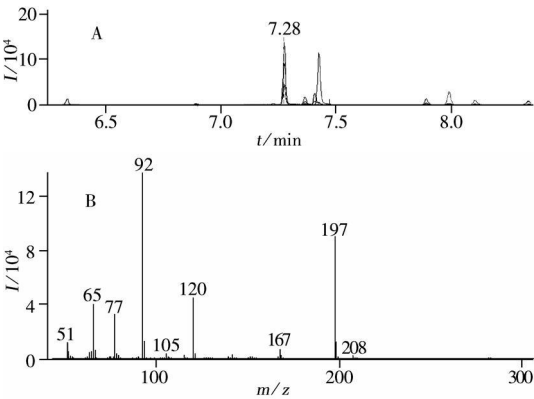


图 2 4-氨基偶氮苯的 TIC 图(A)与质谱图(B)
Fig 2 TIC chromatogram (A) and mass spectra (B) of 4-aminobenzene

确定出峰为 4-氨基偶氮苯的最大因素。

2.6 实际样品分析

取适量样品分别用德国标准 (LFGB § 64 BVL B 82. 02- 9 2006) 和本文实验方法做测试比对。LFGB 方法的数据: 4-氨基偶氮苯是 30 mg/kg 苯胺、1, 4-二氨基苯分别为 6 6. 5 mg/kg 本方法的数据: 4-氨基偶氮苯 35 mg/kg 苯胺、1, 4-二氨基苯小于 3 mg/kg, 从实验数据可知采用德国 LFGB § 64 BVL B 82. 02- 9: 2006 的方法未能较好控制还原条件, 还存在苯胺、1, 4-二氨基苯, 使得 4-氨基偶氮苯的回收率较低。本方法中则基本没有苯胺和 1, 4-二氨基苯, 4-氨基偶氮苯有较高的回收率, 提高了分析的准确性。

3 结 论

综上所述, 检测 4-氨基偶氮苯的关键在于两点。一是稳定可靠的还原条件: 既要使染料充分还原——新鲜配制 200 g/L 的连二亚硫酸钠溶液, 时间要小于 3 h 又要避免 4-氨基偶氮苯进一步还原——冷却及加入氯化钠、叔丁基甲醚上振荡器的时间控制在 5 min 之内, 保证还原反应后 4-氨基偶氮苯具有较高的回收率。二是 GC-MS 和 HPLC /DAD 先进仪器的联用测定。从理论和初步实践上看, 该技术更为可靠稳定, 可为制定我国纺织品中可分解 4-氨基偶氮苯染料的测定方法提供参考。

参考文献:

[1] 王文锦. 提高禁用偶氮染料检测准确度缩短与国际标准的差异 [J]. 化纤与纺织技术, 2006, (3): 41

[2] 陈荣圻. 欧洲生态纺织品法规及技术标准发展动态 [J]. 印染助剂, 2004, 21(4): 50- 54

[3] EN 14362- 1 Direct test on colored textiles detection of the use of certain azo colorants that are accessible to reducing agents without extraction[S]. 2003

[4] EN 14362- 2 Extraction test on colored textiles detection of the use of certain azo colorants in fibres with extractable dyes [S]. 2003

[5] ISO /TS 17234: 2004 Detemination of certain azo colorants in dyed leathers[S].

[6] LFGB § 64 BVL B 82. 02- 2 Testing of commodity articles detection of the use of certain azo dyes from textile commodity articles[S]. 1998

[7] LFGB § 64 BVL B 82. 02- 4 Testing of commodity articles detection of the use of certain azo dyes from polyester fibres [S]. 1998

[8] LFGB § 64 BVL B 82. 02- 3 Testing of certain azo colorants in dyed leathers[S]. 1998

[9] GB /T 17592 纺织品禁用偶氮染料的测定 [S]. 2006

[10] GB /T 19942 皮革和毛皮禁用偶氮染料的测定 [S]. 2005

[11] 张建扬. 纺织品中 4-氨基偶氮苯的来源、性质及检测技术现状 [J]. 科技·前沿, 2008, (1): 46- 48

[12] 晓琴, 鹏博. 禁用偶氮染料现状和应对措施 [J]. 印染, 2002, 28(11): 41- 43

[13] LFGB § 64 BVL B 82. 02- 9 Verification of the use of azo dyes which can release 4- aminoazobenzene[S]. 2006

[14] KUROPKA P, GRYTA J, MAYER W, ALLEN J. Forbidden azo dyes Detection of certain azo dyes based on 4- aminoazobenzene[J]. G I T Labor- Fachzeitschrift 2005, 49(7): 597- 600

[15] 张晓利, 欧阳少伦, 刘崇华. 4-氨基偶氮苯检测的样品前处理方法研究 [J]. 纺织标准与质量, 2007, (4): 37- 40

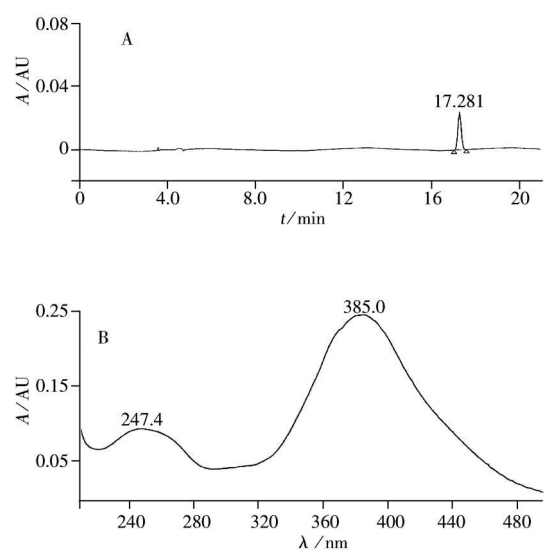


图 3 4-氨基偶氮苯的高效液相色谱图 (A) 与 UV-Vis 光谱图 (B)

Fig. 3 HPLC chromatogram (A) and UV-Vis spectra (B) of 4-aminoazobenzene