

超快速液相色谱对纺织品中 24 种禁用偶氮染料的检测

摘要： 本文使用岛津Nexera XR液相色谱仪建立了一种检测纺织品中24种禁用偶氮染料的方法。利用岛津Nexera XR液相色谱仪快速分离能力分离了24种禁用偶氮染料，缩短了色谱检测的时间，提高了分析效率。并利用该方法检测了实际样品。该方法的线性、重现性和选择性佳。

关键词： 岛津Nexera XR液相色谱仪 纺织品 禁用偶氮染料

前言

随着人们生活水平的提高，对服装的安全性越来越重视。目前，在国内服装市场强制实行的国家标准 GB 18401-2003《国家纺织产品基本安全技术规范》和 GB/T 18885-2009《生态纺织品技术要求》中，对甲醛、pH 值、色牢度、异味和可分解芳香胺染料五项指标都做了强制性的要求。由于违禁的偶氮染料（或可分解芳香胺染料）会分解出致癌物质，严重影响身体健康；而且该类染料通常无色无味，不能通过人体的感觉器官感知，甚至不能通过洗涤等方式来减轻其危害，所以国家标准 GB 18401-2003 和 GB/T 18885-2009 都严格规定，禁止使用这些有致癌作用的偶氮染料。根据国标 GB/T 17592-2006 对纺织品禁用偶氮染料的检测方法，要实现 24 种禁用的偶氮染料的分析，每个样品的色谱分析周期需要 90 分钟，如果面对大量待检样品时，严重影响检测效率。

岛津 Nexera XR 液相色谱仪可以以更快的速度和更高的质量完成以往 HPLC 的工作，为用户节省宝贵的时间和日常溶剂消耗，从而获得最大的投资回报。Nexera XR 液相色谱仪的高分离度可以帮助用户从容面对复杂组份（如天然产物或中草药等）分离的挑战；Nexera XR液相色谱仪的高灵敏度帮助用户检测痕量的目标化合物； Nexera XR 液相色谱仪快速分离能力使用户轻松分析大量样品，实现高通量分析。

本文采用岛津 Nexera XR 液相色谱仪建立了一种检测纺织品中 24 种禁用偶氮染料的方法。经过方法学的考察，该方法的线性、重现性和选择性均良好。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器：Shimadzu Nexera XR 和二极阵列检测器。具体配置为：输液泵 LC-20AD_{XR}×2，在线脱气机 DGU-20A₅，自动进样器 SIL-20AC_{XR}，柱温箱 CTO-20AC，控制器 CBM-20A，二极阵列检测器 SPD-M20A（配半微量池），工作站 LabSolutions。

试剂：HPLC 级乙腈，甲醇；纯水，Milli-Q 超纯水仪制备得到；所有试剂和样品需用 0.45 μm 以下滤膜过滤。

1.2 色谱条件

色谱条件：

色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODS II，3.0 mm I.D.×75 mm L.，2.2 μm，Shimadzu Shim-pack XR-ODS，3.0 mm I.D.×50 mm L.，2.2 μm，两者串联使用；

流动相：A 相—纯水，B 相—HPLC 级甲醇；流速：0.5 mL/min；柱温：70 °C；进样量：1 μL；

PDA 检测器波长范围：220 nm-320 nm。定量波长：240 nm，280 nm。

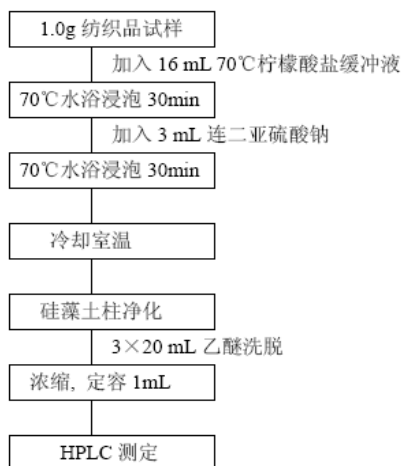
梯度洗脱程序见表 1：

表 1 梯度洗脱时间程序表

时间(min)	流动相 B (%)
0.01	95
11.00	68
13.00	68
13.01	80
17.00	80
27.00	20
30.00	20
30.01	95
33.00	95

2 样品的制备

参照国标 GB/T 17592-2006 的样品前处理方法处理样品，得到四份未知实际样品（分别记录为 A、B、C、D）。



3 结果与讨论

3.1 24种偶氮染料标准品的色谱图

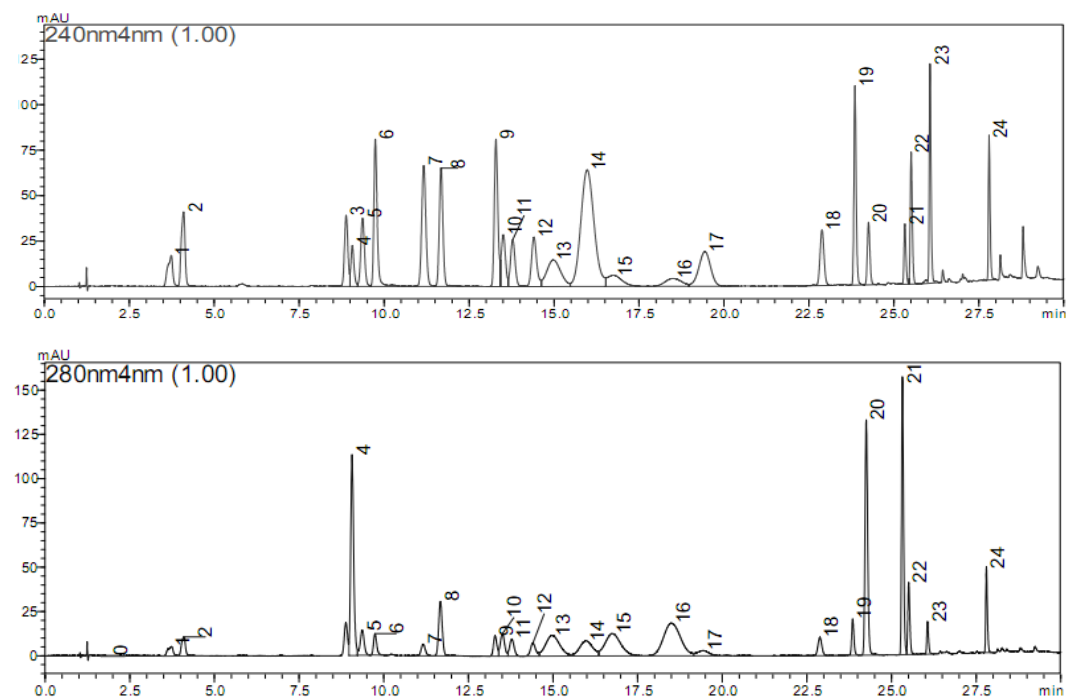


图1 24种偶氮染料标准品的色谱图（提取波长：240 nm和280 nm）

经过对比保留时间和光谱图等信息，得到24种禁用偶氮染料的信息如表2：

表2 24种禁用偶氮染料保留时间对应表

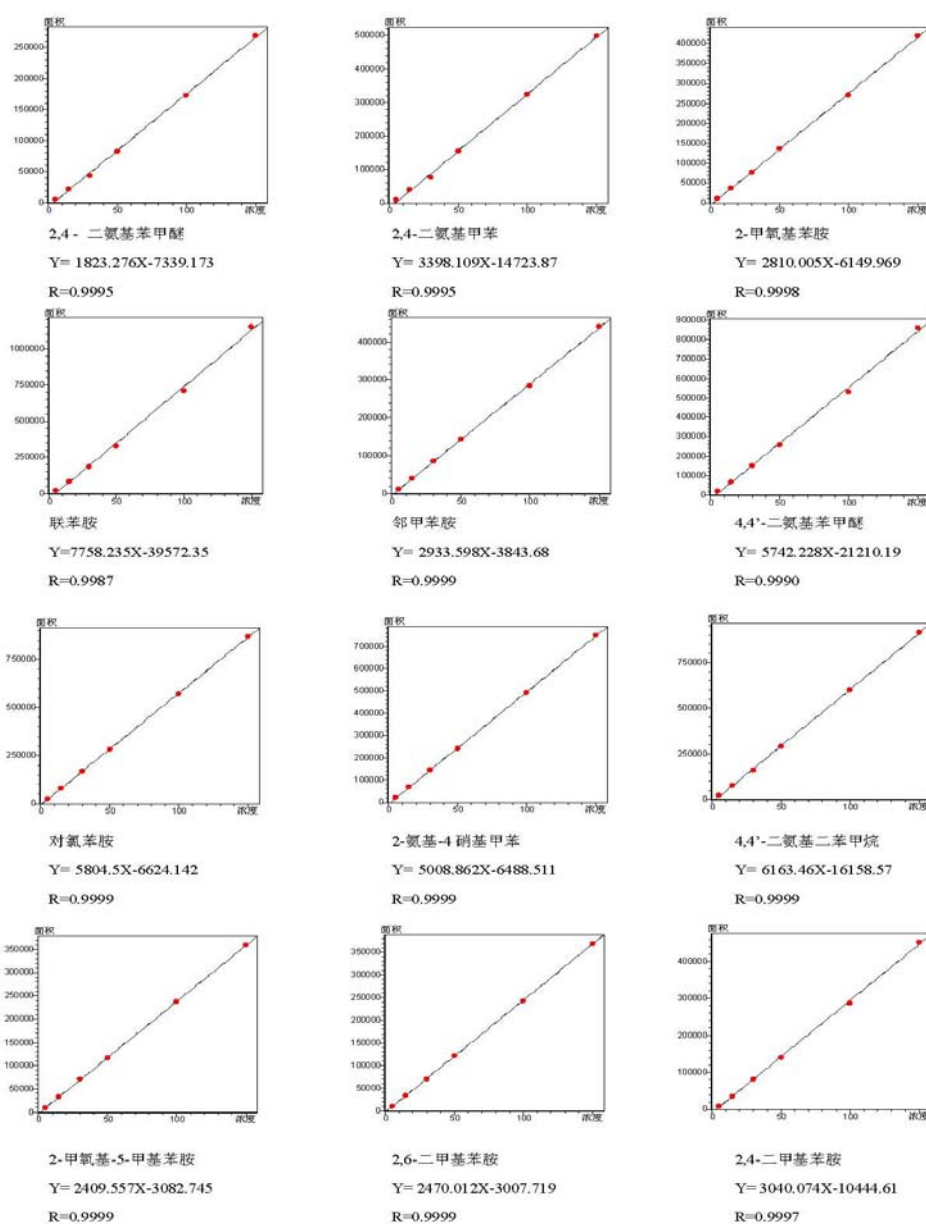
序号	化合物名称	保留时间 (min)
1	2,4-二氨基苯甲醚	3.745
2	2,4-二氨基甲苯	4.118
3	2-甲氧基苯胺	8.906
4	联苯胺	9.091
5	邻甲苯胺	9.387
6	4,4'-二氨基苯甲醚	9.773
7	对氯苯胺	11.193
8	2-氨基-4 硝基甲苯	11.706
9	4,4'-二氨基二苯甲烷	13.343
10	2-甲氧基-5-甲基苯胺	13.554
11	2,6-二甲基苯胺	13.832
12	2,4-二甲基苯胺	14.461
13	4,4'-二氨基二苯硫醚	15.238
14	2-萘胺	16.13
15	3,3'-二甲氧基联苯胺	17.043
16	3,3'-二甲基联苯胺	18.78
17	4-氯邻甲苯胺	19.54
18	2,4,5-三甲基苯胺	22.913
19	3,3'-二甲基 4, 4'-二氨基二苯甲烷	23.868

20	4-氨基联苯	24.273
21	3,3'-二氯联苯胺	25.329
22	4-氨基偶氮苯	25.515
23	4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)	26.067
24	邻氨基偶氮苯	27.809

经过对比不同截取波长的提取色谱图，对于联苯胺、3,3'-二氯联苯胺、4-氨基联苯三种物质，采用 280 nm 波长进行定量；其他物质采用 240 nm 进行定量。

3.2 标准曲线

24 种偶氮芳香胺混合标准溶液用乙腈配制成一标准储备液，依此标准储备液配制出系列浓度分别 5、15、30、50、100、150 mg/L。24 种禁用偶氮染料标准曲线如下所示。结果表明，24 种禁用偶氮染料，标准曲线的线性关系良好，相关系数 R 在 0.9973~ 1.0000。



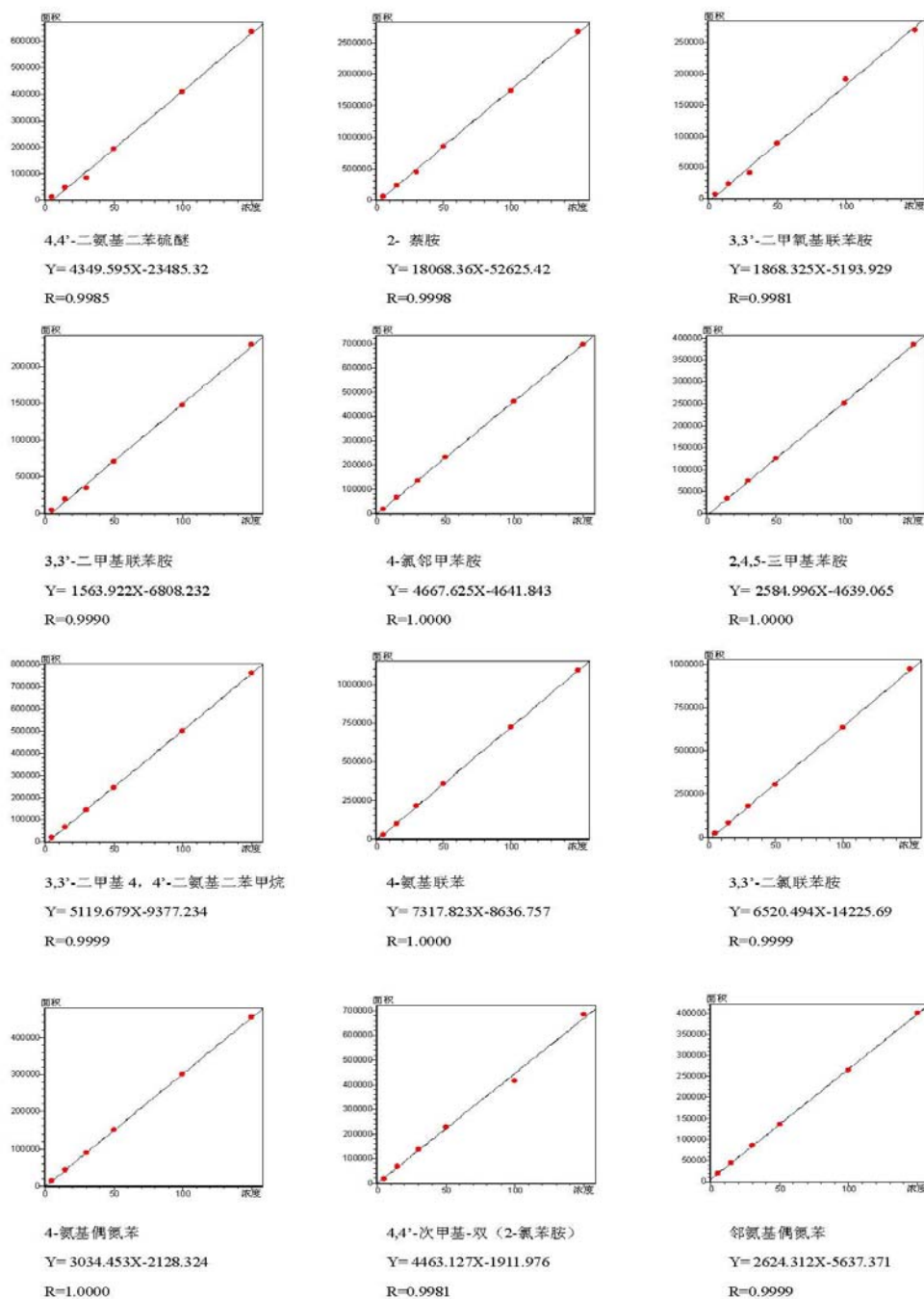


图 2 24 种偶氮染料标准曲线图

3.3 重复性测试

24 种禁用偶氮染料重复性结果见表 3、表 4。

表 3 24 种禁用偶氮染料的峰面积重复性(n=5)

化合物名称	浓度(mg/L)	5	50	150
2,4-二氨基苯甲醚		6.37%	0.41%	0.39%
2,4-二氨基甲苯		5.62%	0.31%	0.17%

2-甲氧基苯胺	2.79%	0.22%	0.28%
联苯胺	1.46%	0.51%	0.79%
邻甲苯胺	3.32%	0.41%	0.20%
4,4'-二氨基苯甲醚	4.01%	0.17%	0.28%
对氯苯胺	3.70%	0.19%	0.35%
2-氨基-4 硝基甲苯	3.70%	0.21%	0.76%
4,4'-二氨基二苯甲烷	4.19%	1.17%	1.13%
2-甲氧基-5-甲基苯胺	3.56%	1.95%	1.38%
2,6-二甲基苯胺	2.76%	0.93%	0.86%
2,4-二甲基苯胺	4.44%	0.74%	0.88%
4,4'-二氨基二苯硫醚	6.37%	0.28%	0.95%
2-萘胺	4.19%	0.20%	0.09%
3,3'-二甲氧基联苯胺	6.94%	0.78%	0.71%
3,3'-二甲基联苯胺	2.29%	0.68%	0.57%
4-氯邻甲苯胺	5.24%	0.42%	0.03%
2,4,5-三甲基苯胺	4.44%	1.58%	0.08%
3,3'-二甲基 4,4'-二氨基二苯甲烷	3.98%	0.31%	0.06%
4-氨基联苯	3.98%	0.33%	0.21%
3,3'-二氯联苯胺	3.64%	0.37%	0.03%
4-氨基偶氮苯	5.54%	0.58%	0.25%
4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)	5.91%	1.90%	1.07%
邻氨基偶氮苯	3.55%	0.94%	0.59%

表 4 24 种禁用偶氮染料的保留时间重复性(n=5)

化合物名称	保留时间的 RSD%
2,4-二氨基苯甲醚	0.24%
2,4-二氨基甲苯	0.24%
2-甲氧基苯胺	0.15%
联苯胺	0.14%
邻甲苯胺	0.13%
4,4'-二氨基苯甲醚	0.12%
对氯苯胺	0.09%
2-氨基-4 硝基甲苯	0.08%
4,4'-二氨基二苯甲烷	0.05%
2-甲氧基-5-甲基苯胺	0.06%
2,6-二甲基苯胺	0.05%
2,4-二甲基苯胺	0.04%
4,4'-二氨基二苯硫醚	0.26%
2-萘胺	0.15%

3,3'-二甲氧基联苯胺	0.25%
3,3'-二甲基联苯胺	0.31%
4-氯邻甲苯胺	0.13%
2,4,5-三甲基苯胺	0.04%
3,3'-二甲基 4,4'-二氨基二苯甲烷	0.02%
4-氨基联苯	0.02%
3,3'-二氯联苯胺	0.03%
4-氨基偶氮苯	0.04%
4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)	0.05%
邻氨基偶氮苯	0.05%

3.4 检出限和定量限

24 种禁用偶氮染料检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 见表 5。结果表明, 24 种禁用偶氮染料中只有 3,3'-二甲氧基联苯胺和 3,3'-二甲基联苯胺的检出限大于 2 mg/L, 其他物质的检出限均小于 2 mg/L。

表 5 24 种禁用偶氮染料的 LOD 和 LOQ

序号	化合物名称	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
1	2,4-二氨基苯甲醚	0.69	2.29
2	2,4-二氨基甲苯	0.38	1.26
3	2-甲氧基苯胺	0.60	2.02
4	联苯胺	0.33	1.09
5	邻甲苯胺	0.60	1.99
6	4,4'-二氨基苯甲醚	0.31	1.03
7	对氯苯胺	0.33	1.11
8	2-氨基-4 硝基甲苯	0.35	1.16
9	4,4'-二氨基二苯甲烷	0.30	1.00
10	2-甲氧基-5-甲基苯胺	0.84	2.80
11	2,6-二甲基苯胺	0.88	2.94
12	2,4-二甲基苯胺	0.94	3.15
13	4,4'-二氨基二苯硫醚	1.80	6.00
14	2-萘胺	0.37	1.24
15	3,3'-二甲氧基联苯胺	4.02	13.39
16	3,3'-二甲基联苯胺	5.20	17.35
17	4-氯邻甲苯胺	1.16	3.85
18	2,4,5-三甲基苯胺	0.79	2.63
19	3,3'-二甲基 4, 4'-二氨基二苯甲烷	0.22	0.75
20	4-氨基联苯	0.24	0.79
21	3,3'-二氯联苯胺	0.23	0.78
22	4-氨基偶氮苯	0.32	1.06
23	4,4'-次甲基-双(2-氯苯胺)	0.19	0.63
24	邻氨基偶氮苯	0.29	0.96

3.5 样品测定结果

对已经制备好的四个未知样品进样分析，结果如下：

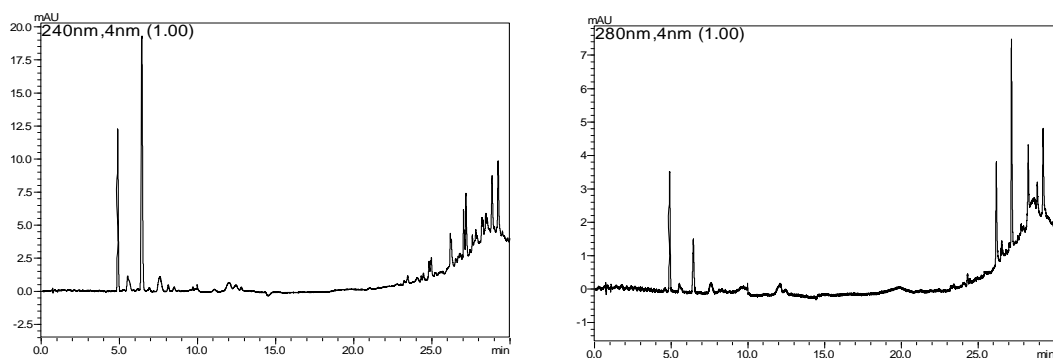


图 3 样品 A 的色谱图（截取波长：240 nm 和 280 nm）

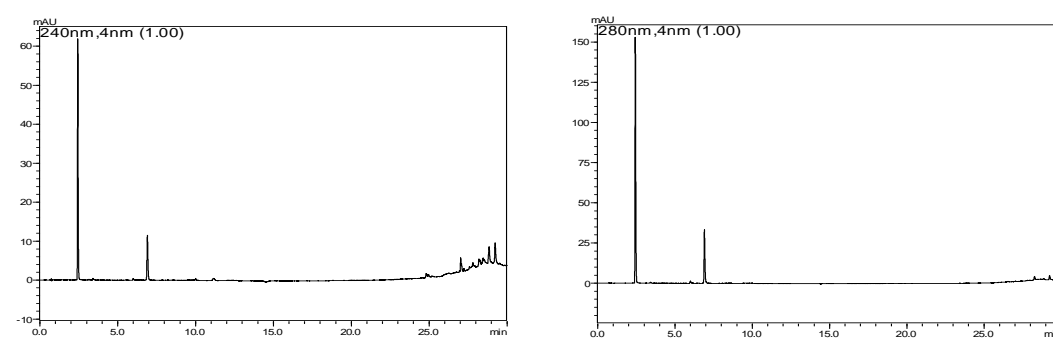


图 4 样品 B 的色谱图（截取波长：240 nm 和 280 nm）

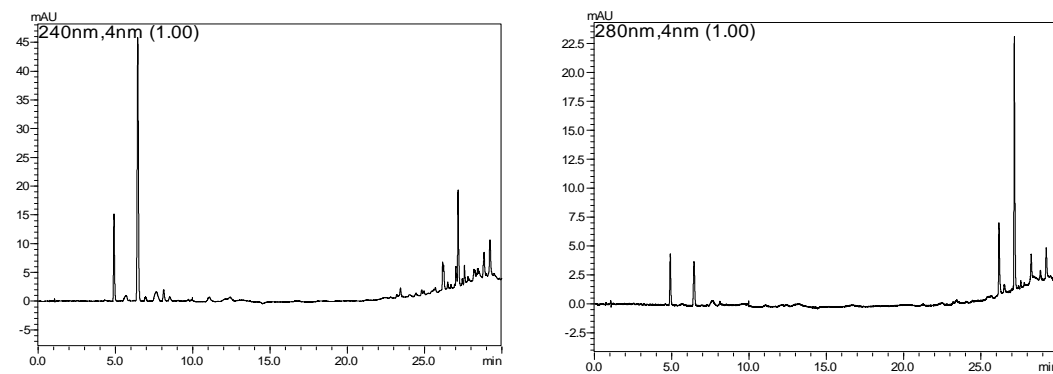


图 5 样品 C 的色谱图（截取波长：240 nm 和 280 nm）

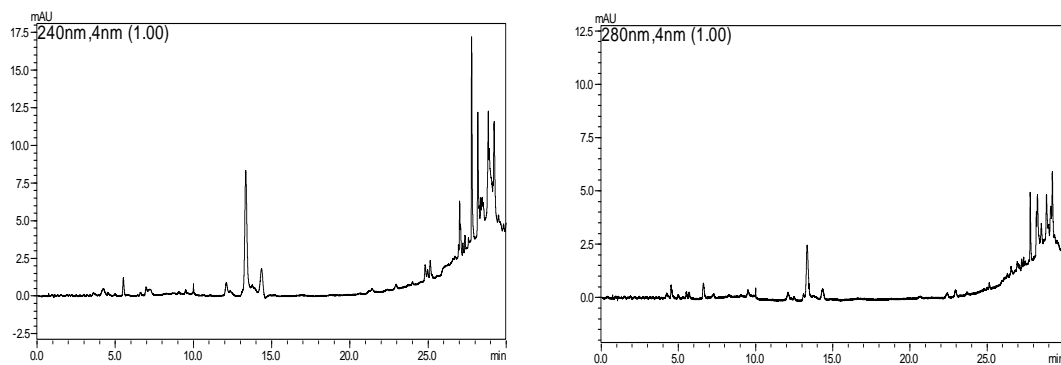


图 6 样品 D 的色谱图（截取波长：240 nm 和 280 nm）

经过对比保留时间和 UV 光谱图等信息，确认样品 D 中含有一种违法添加的禁用偶氮染料：4,4'-二氨基二苯甲烷，样品溶液中的浓度为 17.2 mg/L。

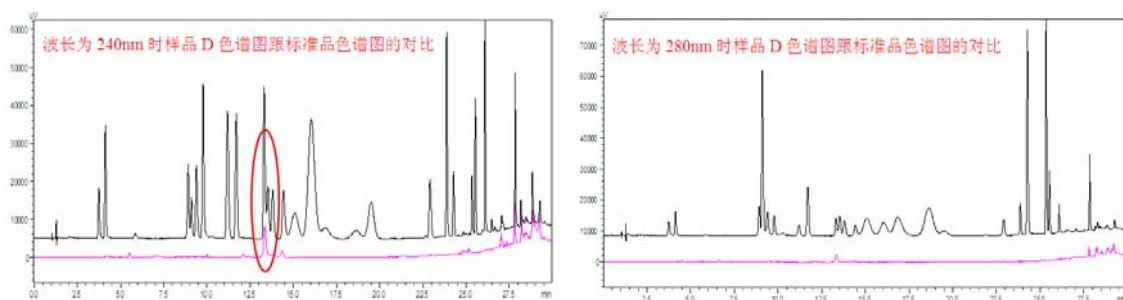


图 7 样品 D 的色谱图与标准品的色谱图对比

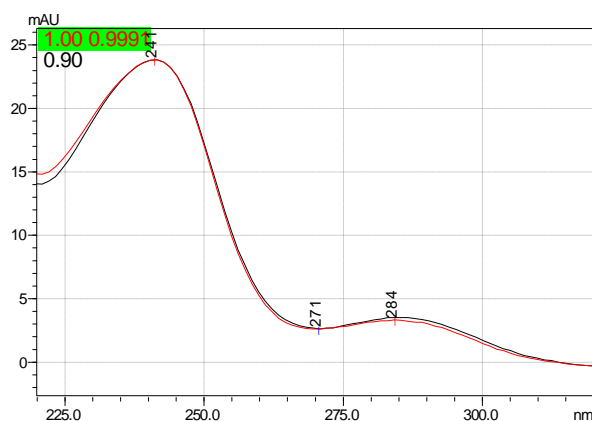


图 8 样品 D 中疑似禁用染料的光谱图与标准品的光谱图对比图

3.6 讨论

本文使用岛津 Nexera XR 液相色谱仪建立了一种针对纺织品中 24 种禁用偶氮染料的检测方法。该方法的标准曲线线性关系良好，重现性好，与国家标准 GB/T 17592-2006 相比，每个样品的分析时间缩短到原来的三分之一，结合二极管阵列检测器，能够快速准确的对纺织品中 24 种禁用偶氮染料进行定性定量分析。此外，该方法仅使用了甲醇和水作为流动相，方便直接将该方法转化为 LC-MS 联用方法，进一步改善该方法的灵敏度、选择性和定性能力。