

分散液液微萃取-气质联用法测定染料中禁用芳香胺

秦 鑫,徐韵扬,胡 喆,王敏超

(杭州市质量技术监督检测院,浙江 杭州 310019)

摘要:采用分散液液微萃取(DLLME)结合气质联用法(GC-MS)测定染料中21种禁用芳香胺。试验确定了萃取剂和分散剂,并对试剂用量、萃取时间和盐效应等参数进行优化。结果表明,在本试验确定条件下,新方法对染料中21种禁用芳香胺的富集倍数达到79~172倍,检出限为0.3~1.2 mg/kg,线性范围为1~50 mg/kg,平均加标回收率为86.5%~102.3%,相对标准偏差为2.40%~9.67%。该方法高效快捷、易操作,且减少了有机溶剂使用量,安全环保。

关键词:分散液液微萃取;禁用芳香胺;染料;气质联用

中图分类号:TS197

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2018)06-0016-04

偶氮染料是指分子结构中含有偶氮基(-N=N-),且偶氮基两端连接芳香基的一类化合物,其广泛用于纺织品、皮革制品等染色及印花工艺。目前,世界市场上三分之二左右的合成染料是以偶氮化学为基础制成的^[1]。经研究发现,部分偶氮染料在特定条件下会分解还原产生致癌芳香胺。欧盟于2001年3月27日发布2001/C96E/18指令,该指令禁止在纺织品和皮革中使用可裂解并释放出致癌芳香胺的偶氮染料。国家强制性标准GB 19601-2004《染料产品中23种有害芳香胺的限量及测定》也对染料中能分解产生致癌芳香胺的偶氮染料的限量做出规定。

随着纺织品生态安全的不断加强,严格控制染料中致癌芳香胺偶氮染料含量,将从源头切断纺织品中禁用偶氮染料的来源。省时高效、有机溶剂用量少、富集效率高的样品前处理新技术成为分析化学研究的新方向,固相微萃取^[2-4]、液相微萃取^[5-7]等萃取技术广泛用于农药残留、水样等领域。分散液液微萃取(DLLME)技术是一种集分离、富集、进样于一体的绿色前处理方法,运用广泛^[8-10]。目前关于采用分散液液微萃取技术测定染料中禁用芳香胺的方法未见报道,本文通过分散液液微萃取结合气质联用,建立染料中21种致癌芳香胺快速高效的分析方法,为生态纺织品源头质量控制提供技术支撑。

1 试验部分

收稿日期:2018-04-07

基金项目:浙江省质量技术监督系统科研项目(20160238);国家重点研发计划项目(2017YFF0209605)

作者简介:秦 鑫(1987-),男,工程师,主要从事纺织品、服装和轻工产品质量检测与标准化研究。

1.1 仪器和试剂

气质联用仪(GC-MS)(安捷伦科技有限公司); Neofuge 15R型高速台式离心机(力新仪器(上海)有限公司);电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)。

禁用芳香胺混合标准品(纯度大于99%,迪马科技,见表1);乙腈(色谱级,美国Tedia公司);其他试剂均为分析纯,购于华东医药集团;超纯水;日常检测样品若干。

表1 21种禁用芳香胺名称和CAS号

序号	芳香胺名称	CAS号
1	4-氨基联苯	92-67-1
2	联苯胺	92-87-5
3	4-氯邻甲苯胺	95-69-2
4	2-萘胺	91-59-8
5	对氯苯胺	106-47-8
6	2,4-二氨基苯甲醚	615-05-4
7	4,4'-二氨基二苯甲烷	101-77-9
8	3,3'-二氯联苯胺	91-94-1
9	3,3'-二甲氧基联苯胺	119-90-4
10	3,3'-二甲基联苯胺	119-93-7
11	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	838-88-0
12	2-甲氧基-5-甲基苯胺	120-71-8
13	3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷	101-14-4
14	4,4'-二氨基二苯醚	101-80-4
15	4,4'-二氨基二苯硫醚	139-65-1
16	邻甲苯胺	95-53-4
17	2,4-二氨基甲苯	95-80-7
18	2,4,5-三甲基苯胺	137-17-7
19	2,6-二甲基苯胺	87-62-7
20	2,4-二甲基苯胺	95-68-1
21	邻甲氧基苯胺	90-04-0

1.2 色谱条件

色谱柱:DB-5MS(30 m×0.250 mm×0.25 μm,J

& W);

升温程序:初始柱温 60 °C,保持 1 min,然后以 12 °C/min 的速率升至 210 °C,以 15 °C/min 的速率升至 230 °C,以 3 °C/min 的速率升至 250 °C,以 25 °C/min 的速率升至 280 °C;

进样口温度:250 °C;

离子源和四级杆温度:230 °C,150 °C;

色谱-质谱接口温度:280 °C;

载气:高纯氮,纯度 $\geq 99.999\%$,柱流量为 1 ml/min;

监测模式:单离子检测扫描(SIM);

进样模式:无分流进样。

1.3 样品前处理

称取 0.2 g(精确至 0.000 1 g)试样,加入 24 ml 柠檬酸缓冲溶液,于 (70 ± 2) °C 水浴预热 15 min。然后加入 6.0 ml 连二亚硫酸钠溶液,于 (70 ± 2) °C 水浴保持 30 min,取出冷却后用无水碳酸钠溶液调 pH 为 8.0 ~ 9.0。

移取 5 ml 冷却液于 10 ml 尖底玻璃离心管中,将 0.8 ml 乙腈、40 μ l 氯苯混匀并快速注入冷却液中,涡旋 1 min,加入 20 g/L 的 NaCl 溶液,室温下静置 5 min 后,以 3 000 r/min 离心 5 min,收集 10 μ l 下层有机相于微量样品瓶中,进样 1 μ l,采用气相色谱质谱联用进行分析。

2 结果与讨论

2.1 DLLME 前处理条件优化

DLLME 萃取效率的影响因素主要有 6 个方面:萃取剂的种类、分散剂的种类、萃取剂的体积、分散剂的体积、萃取时间的选择、盐浓度的影响。为确立最优化试验条件,本研究统一采用富集因子(enrichment factor, EF)来表征不同条件下的萃取效果。富集因子采用公式(1)计算。

$$EF = C_{sed} / C_o \quad (1)$$

式中 C_{sed} ——萃取沉积相中芳香胺的质量浓度(mg/ml); C_o ——样品中添加的芳香胺的质量浓度(mg/ml)。

2.1.1 萃取剂种类和体积

萃取剂的种类是影响 DLLME 萃取效率的重要因素,要满足两个条件:一是其密度必须大于水,二是萃取剂与水不互溶且对分析物的溶解能力强。本研究考

察了 CHCl_3 、 C_2Cl_4 、 CCl_4 、氯苯 4 种萃取剂,以 1.0 ml 乙腈作为分散剂,萃取后经分析计算富集因子。

由于各萃取剂在水中溶解性不同,试验发现,当采用 CHCl_3 作为萃取剂时,形成的两相不稳定,最终无法保证可以收集 10 μ l 下层有机相,其他萃取剂结果见图 1。由图 1 可知采用氯苯作为萃取剂时具有更好的萃取效果,根据相似相溶原理,氯苯和芳香胺具有相同的官能团,有更好的亲和力,结合萃取效果和操作方便性,选择氯苯作为萃取剂。

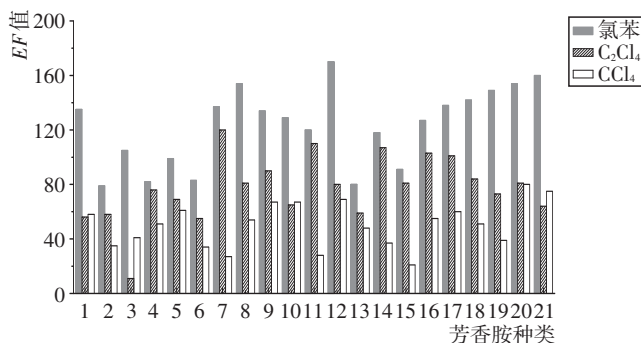


图 1 不同种类萃取剂对 21 种芳香胺富集因子的影响

萃取剂体积也直接影响该方法的富集倍数,为进一步研究萃取剂体积对萃取效果的影响,本研究考察氯苯用量为 40、50、60、80、100 μ l 对萃取效率的影响,试验中分散剂均为乙腈,所用体积为 1.0 ml,萃取结果见图 2。结果表明随着萃取剂体积增加,稀释作用增强,富集因子下降,萃取效果减弱;同时当萃取体积小于 40 μ l 时,由于萃取体积过小,最终下层有机相不易收集,因此试验选择萃取体积为 40 μ l 做进一步研究。

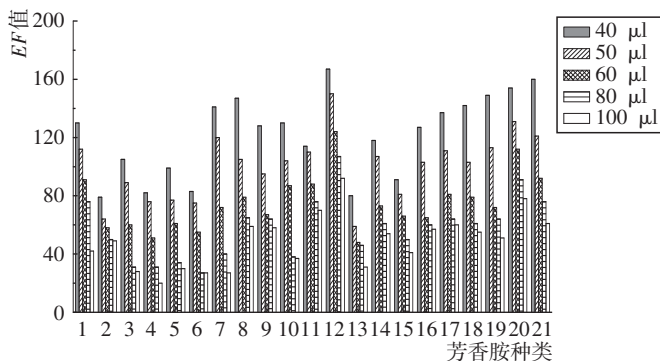


图 2 萃取剂体积对 21 种芳香胺富集因子的影响

2.1.2 分散剂种类和体积

分散剂也是影响 DLLME 萃取效率的关键因素,当含有萃取剂的分散剂注入水中,会形成水/分散剂/萃取剂的乳浊液。为取得最佳萃取效果,所用的分散

剂既要与萃取剂和水有良好的混溶性,同时也要能形成稳定的两相。此次试验选择乙腈、甲醇、丙酮3种分散剂,体积为1.0 ml,萃取剂氯苯的体积为40 μl ,按1.3样品前处理方法进行前处理,经萃取离心后上机测试,按式(1)计算EF值,试验结果为乙腈对目标分析物的富集倍数最高,所以选择乙腈作为分散剂。

分散剂体积的大小影响萃取剂在水中的分散程度,进而影响芳香胺的萃取效果。试验选择萃取剂氯苯体积为40 μl ,对比了0.5、0.8、1.0、1.2、1.4 ml分散剂对萃取效率影响,计算不同条件下的EF值,如图3所示。从图中明显可以看出当分散剂体积小于0.8 ml时,随着体积增加,萃取效果增强。试验表明当分散剂体积较小时,萃取剂在水中的分散程度不够,不能完全分散在水中,从而影响有效的乳浊液体系的形成;当分散剂体积超过0.8 ml时,随着体积增加,增大了其在水中的分配比例,使得最后形成的分散相减少,降低了萃取效率,试验最终确定分散剂乙腈体积为0.8 ml。

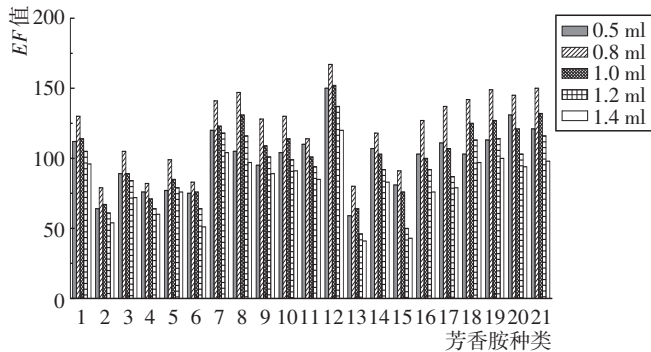


图3 分散剂体积对21种芳香胺富集因子的影响

2.1.3 萃取时间

选择分散剂乙腈0.8 ml、萃取剂氯苯40 μl ,研究萃取时间对萃取效率的影响,见图4。结果显示,萃取时间在5 min之前,萃取效率逐渐上升,超过5 min后没有明显变化。形成这样试验结果的原因是萃取剂(氯苯)在溶液形成有效的乳浊液之后被均匀地分散在水相中,待测物与萃取剂大面积有效接触,增大其由水相扩散到有机相的速率,缩短两相平衡时间,因此选择萃取时间为5 min。

2.1.4 盐浓度

在DLLME试验中,随着离子强度的增大,待测物和有机萃取剂在水相中的溶解度均会下降,从而有利于回收率的提高,但是有机相体积也会随之增大,从而使得富集倍数下降。为更好研究盐浓度对本研究萃取

效果的影响,在其他参数不变的条件下,通过加入不同质量浓度(0~40 g/L)的NaCl溶液来观察盐浓度对萃取效率的影响。根据试验结果,随着盐浓度的增加,萃取效果没有明显的变化,因此本研究中可不考虑盐浓度的影响。

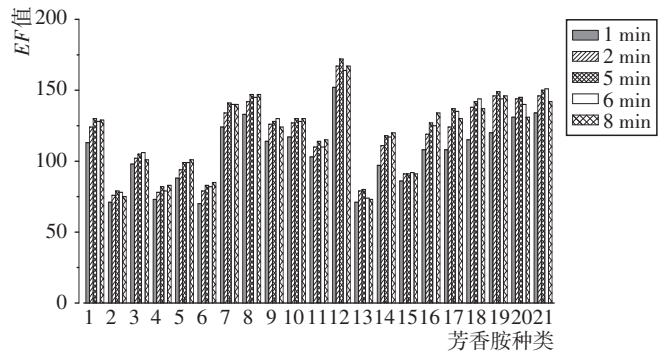


图4 萃取时间对21种芳香胺富集因子的影响

2.2 方法评价

2.2.1 相关参数

萃取的富集倍数为有机相与水相中分析物浓度之比,试验以浓度为20 mg/kg的标准混合溶液为例,研究方法对21种致癌芳香胺的萃取富集倍数达到79~172倍(见表2)。在优化的试验条件下,通过对系列浓度的标准溶液的萃取和测定,21种致癌芳香胺在质量浓度为1~50 mg/kg范围内均具有良好的线性关系,方法回收率为86.5%~102.3%,检出限(LOD,以信噪比 $S/N \geq 3$ 计)为0.3~1.2 mg/kg,定量限(LOQ,以信噪比 $S/N \geq 10$ 计)为1.0~4.0 mg/kg,符合该物质的检测要求;同时为提高试验方法的精密度,选择阴性样品,分别添加浓度为10、25、40 mg/kg的混合液,进行萃取测定,每个水平平行萃取测定6次,具体见表2。结果表明该方法检出限满足国家标准^[11]。

2.2.2 实际样品测定

选择4份阳性样品分别采用国家标准GB 19601-2013和本方法进行测试比较,结果见表3。结果显示该法与标准方法的测定结果相近,满足标准的测试要求。

2.3 方法优点

分散液液微萃取法与国家标准GB 19601-2013方法相比较,具有两方面优势:一是有机溶剂用量少,安全环保,标准需要使用60 ml三氯甲烷,而本方法只需800 μl 乙腈和40 μl 氯苯;二是测定速度快,标准大约需要1 h,而本方法15 min就能快速测定染料中的致癌芳香胺。

表2 21种芳香胺的线性范围、富集倍数、检出限、定量限、相关系数、回收率和相对标准偏差

芳香胺	线性范围 /mg·kg ⁻¹	EF	LOD /mg·kg ⁻¹	LOQ /mg·kg ⁻¹	相关系数 R ²	回收率 /%	RSD /(n=6)
4-氨基联苯	1~50	130	0.3	1.0	0.996	99.5	4.24-7.02
联苯胺	1~50	79	0.9	3.0	0.991	101.2	3.58-9.13
4-氯邻甲苯胺	1~50	105	0.7	2.3	0.997	93.2	3.21-7.35
2-萘胺	1~50	82	0.4	1.3	0.992	91.2	2.40-9.67
对氯苯胺	1~50	99	0.8	2.7	0.991	98.6	3.48-7.07
2,4-二氨基苯甲醚	1~50	83	1.1	3.7	0.990	86.5	4.76-7.79
4,4'-二氨基二苯甲烷	1~50	141	0.9	3.0	0.996	89.4	3.56-8.25
3,3'-二氯联苯胺	1~50	147	0.9	3.0	0.991	87.6	4.45-8.44
3,3'-二甲氧基联苯胺	1~50	128	0.7	2.3	0.993	91.5	3.48-8.23
3,3'-二甲基联苯胺	1~50	130	0.6	2.0	0.992	90.5	3.25-7.35
3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	1~50	114	0.9	3.0	0.995	90.4	3.21-8.25
2-甲氧基-5-甲基苯胺	1~50	172	1.0	3.3	0.990	95.3	3.02-9.61
3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷	1~50	80	1.0	3.3	0.996	88.6	4.19-7.95
4,4'-二氨基二苯醚	1~50	118	1.1	3.7	0.989	86.9	3.49-8.63
4,4'-二氨基二苯硫醚	1~50	91	1.0	3.3	0.997	86.8	4.01-8.02
邻甲苯胺	1~50	127	0.7	2.3	0.992	94.8	3.15-8.53
2,4-二氨基甲苯	1~50	137	1.2	4.0	0.995	90.7	3.24-7.12
2,4,5-三甲基苯胺	1~50	142	1.1	3.7	0.998	86.7	2.98-6.47
2,6-二甲基苯胺	1~50	149	0.7	2.3	0.994	90.6	3.83-7.42
2,4-二甲基苯胺	1~50	145	0.7	2.3	0.997	90.5	3.68-8.79
邻甲氧基苯胺	1~50	150	1.1	3.7	0.991	89.4	3.39-7.18

表3 本方法和国家标准对实际样品测定结果的比较

单位:mg·kg⁻¹

检出芳香胺	样品 A		样品 B	样品 C		样品 D
	3,3'-二甲氧基联苯胺	联苯胺	联苯胺	3,3'-二甲氧基联苯胺	联苯胺	3,3'-二甲氧基联苯胺
本方法	46	35	67	43	63	183
GB 19601-2013	48	32	65	46	61	191

3 结语

在本研究中,DLLME 技术结合 GC/MS 测定染料中有害芳香胺,分散液相微萃取在萃取的同时进行浓缩,与标准中也有萃取的方法相比较,具有高效、安全、环保和富集倍数高等优点。本方法的成功运用对拓宽分散液相微萃取技术在纺织品相关检测领域中应用具有重要意义。

参考文献:

- [1] 阿 阳.纺织品禁用偶氮染料的检测[J].纺织科技进展,2007,(6):7-10.
- [2] 陆 敏,张文娜,冯俊霞,等.固相萃取-HPLC 法测定 6 种油炸食品中的丙烯酰胺[J].安徽农业科学,2011,39(6):3 562-3 566.
- [3] 幸苑娜,王 欣,陈泽勇,等.固相萃取-气质联用法测定纺织品中的磷酸三酯类阻燃剂[J].分析化学,2012,40(9):1 403-1 408.
- [4] 洗燕萍,郭新东,罗海英,等.固相萃取-超高效液相色谱分离测定洗涤用品中 4 种荧光增白剂[J].色谱,2013,31

(2):162-169.

- [5] 张聪敏.单滴微萃取-气相色谱法测定塑料食品包装浸出液中邻苯二甲酸酯类物质[J].食品与生物技术学报,2011,30(6):863-867.
- [6] 周建科,刘瑞英.液下单滴微萃取-高效液相色谱法测定果汁中苯甲酰脲农药残留[J].食品科技,2009,34(8):290-293.
- [7] 董 杰,曹 鹏,沈 英,等.单滴液相微萃取-高效液相色谱法测定水中二甲戊乐灵农药残留[J].分析化学研究简报,2009,37(3):417-420.
- [8] 臧晓欢,吴秋华,张美月,等.分散液相微萃取技术研究进展[J].分析化学,2009,37(2):161-168.
- [9] 周 敏,李 玮,杜晓婷,等.分散液相微萃取-气相色谱-串联质谱法快速测定蔬菜中 8 种亲脂类农药残留[J].色谱,2012,30(8):836-842.
- [10] 冷 庚,吕桂宾,陈 勇,等.漩涡辅助-分散液相微萃取-高效液相色谱法测定沉积物中的多环芳烃[J].分析化学,2012,40(11):1 752-1 757.
- [11] 染料产品中 23 种有害芳香胺的限量及测定:GB 19601-2013[S].北京:中国标准出版社,2013.

(下转第 55 页)

深V型衣领用在刀背省服装结构时,在领口线上收省结构处理如图12所示。只需要在后中样板的领口线上收省,后侧片结构不变。后中样板在腰节线以上纱向朝后中倾斜,领口线也缩短。领口线如果比实际设计变短,可以在收省之前在原结构图上加深领深,让收省后样板符合领深的要求。

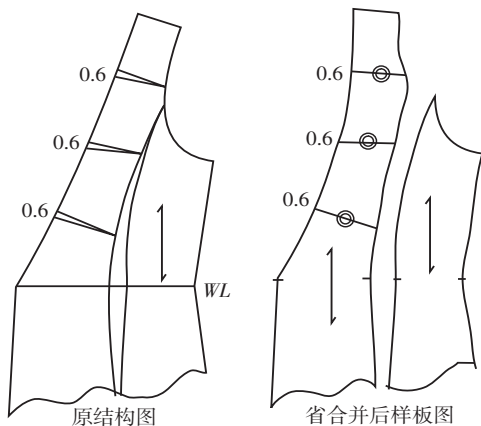


图12 露背装结构图修正

3 结语

无弹性或弹性不大的面料用在深V型的衣领时,

Study on the Clinging Property of Deep V Collar to Human Body

ZENG Li

(Sichuan Huaxin Modern Vocational College, Chengdu 610107, China)

Abstract: Deep V design often used in the front collar and backless dress. Due to poor clinging property when human wear it, chest was exposed and back of garment was gapped. In view of the application of low elastic fabric in this kind of clothing, the collar line structure was revised and treated to solve the problems of the chest and back exposure due to too long collar line.

Key words: deep V; clinging property; collar line

(上接第19页)

Determination of the Forbidden Aromatic Amines in Dyes by Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

QIN Xin, XUN Yun-yang, HU Zhe, WANG Min-chao

(Hangzhou Institute of Test and Calibration for Quality and Technology Supervision, Hangzhou 310019, China)

Abstract: Dispersive liquid-liquid micro extraction (DLLME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry was used for the determination of the forbidden aromatic amines from dyes. Experimental conditions affecting the micro extraction procedure were optimized, such as types and volumes of extraction and dispersion solvents, extraction time and ionic strength. Under optimized conditions, the enrichment factor (EF) of 21 aromatic amines was 79~172, the limits of detection was 0.3~1.2 mg/kg, the linearity ranges were 1~50 mg/kg. The average recovery of the aromatic amines was 86.5%~102.3% with the relative standard deviation of 2.40%~9.67%. The method had advantages of being quicker and easier to operate, and lower consumption of organic solvent.

Key words: dispersive liquid-liquid micro extraction; forbidden aromatic amines; dyes; GC/MS

不管是用立裁还是用平面制板都要先制初板,对初板在领口线上的收省形成二次样板。在领口线上收省大小可根据领口线长度、面料材质等因素进行调整。在工艺上,前片领口线可以用嵌条加固防变形,后片领口线可以根据款式特点加松紧。该方法使深V型衣领不仅可以使高弹悬垂性面料,还可以选择那些弹性不大的面料,选择面更广。

参考文献:

- [1] 黄秀丽. 婚礼服贴体基型设计研究[J]. 惠州学院学报, 2015, 35(6): 63-66.
- [2] 陈美霞. 贴体礼服上身结构设计探析[J]. 天津纺织科技, 2011, (3): 33-36.
- [3] 任庭慧, 王燕秋. 女装防走光衣领的研究[J]. 国际纺织导报, 2012, (10): 64-68.
- [4] 陈长美, 陈思云. 女装无领结构的撇胸应用[J]. 轻纺工业与技术, 2016, (6): 63-65.
- [5] 于媛媛, 涂红燕, 廖喜林, 等. 无领领型结构设计方法探讨[J]. 天津纺织科技, 2017, (2): 35-37.