

色谱技术

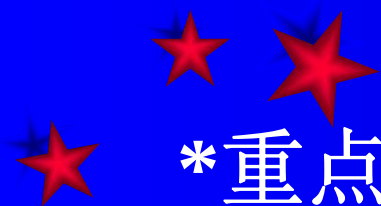
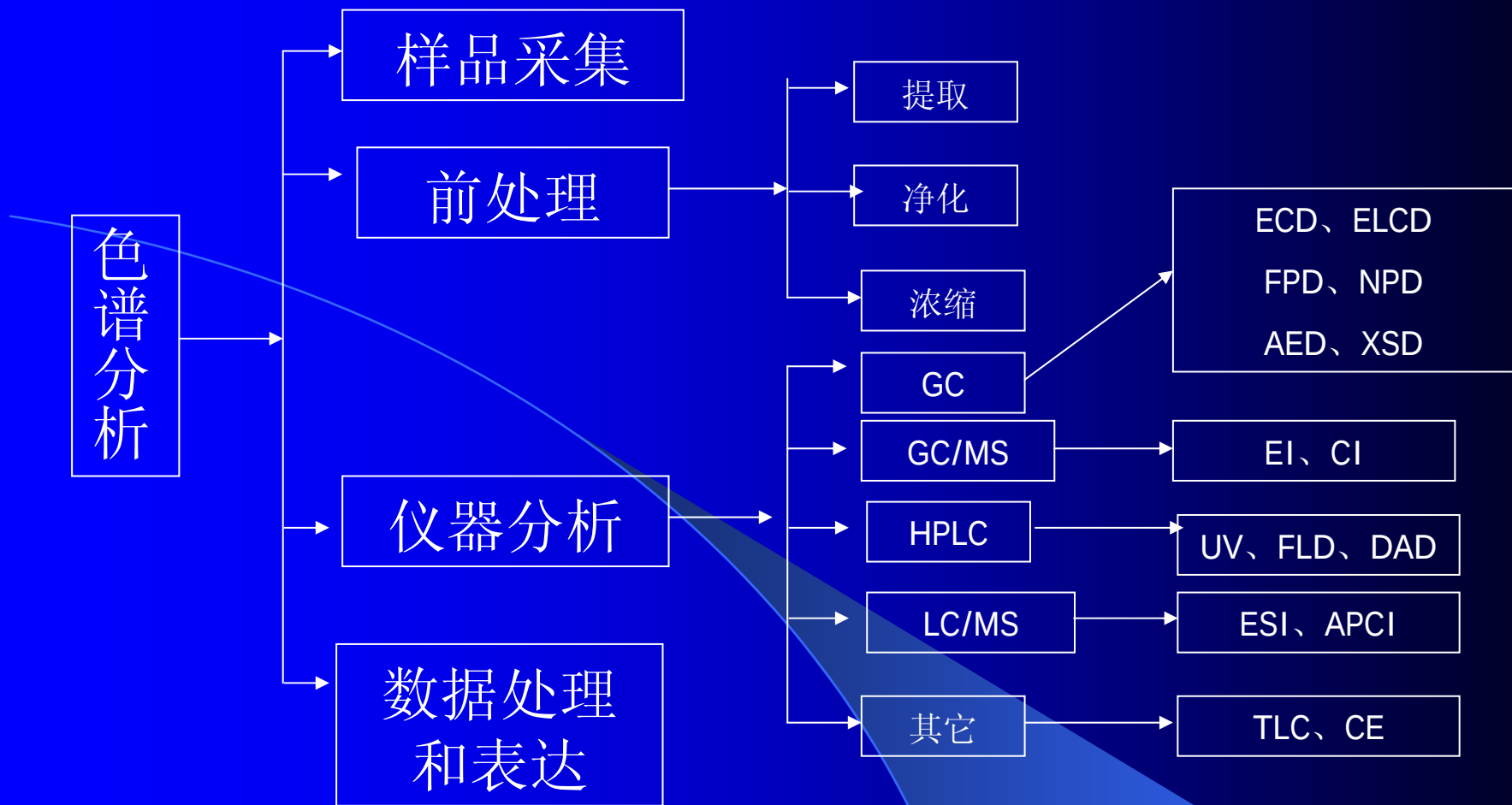
在纺织品环保检测中的应用

浙江生态纺织品禁用染化料检测中心 卢鸯

2007. 4

一.背景材料

- 1、九十年代之前，人们着重于对纺织品的物理性能要求，而对由于纺织品加工过程中使用染化料而可能带来的生态问题没有给予很多关注。
- 2、最早颁布并实施“生态纺织品标准”的国家是德国，德国于1994年出台标准禁止纺织纺织品中使用以联苯胺为代表的20种致癌芳香胺及可分解出这些芳香胺的偶氮染料。
- 3、“生态纺织品标准”的核心就是清洁生产和绿色消费。它对保障人体健康，保护环境方面有着积极意义，但也越来越多地成为发达国家利用绿色壁垒限制进口的手段。
- 4、建立一整套统一的标准检测方法，成为对纺织品上生态毒性物质实行有效监控的关键问题。

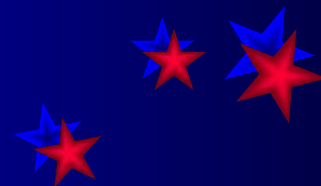


*重点：样品的预处理过程和相关仪器分析方法的建立。

*样品预处理

原则：

- 尽可能将目标化合物从复杂的基体中定量地提取分离出来
- 尽可能将共存杂质去除
- 防止目标化合物分解、氧化等
- 尽量简化、自动化
- 能适应相关的色谱技术



*色谱条件的选择及优化

- 根据被分析物的特性和现有资源选择适用的色谱类型。
- **GC or GC-MS:** 色谱柱的选择, 升温程序的确定, 检测器及其参数的设置调整等。
- **HPLC or HPLC-MS:** 分离模式和色谱柱的选择, 流动相组成及洗脱方式的确定, 检测器选择及其参数的设置等。

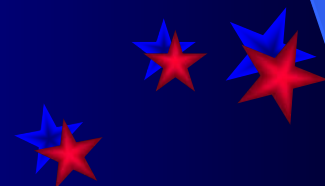
二、色谱技术在纺织品环保检测中的应用

2.1 GC-MS部分:

- 可分解出致癌芳香胺的染料
- 氯苯酚、有机锡及烷基酚等
- 农药、氯化苯及氯化甲苯、多氯联苯及邻苯二甲酸酯等

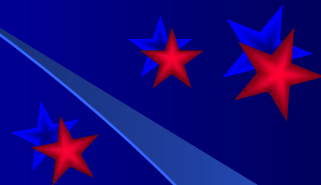
2.2 HPLC or HPLC-MS部分:

- 致敏染料和致癌染料
- 烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)



2.1.1 纺织品或染料助剂中可致癌芳香胺的检测 (禁用偶氮染料的检测)

经过还原裂解后有可能产生一些对人体或动物有潜在致癌性的芳香胺的偶氮染料才是禁用的。



(1)方法步骤:

Step1 纺织样品(非涤纶类)或染料助剂在一定温度下,在柠檬酸盐缓冲溶液介质中用连二亚硫酸钠还原分解以产生可能存在的禁用芳香胺,

Step2 用适当的液液分配柱提取溶液中的芳香胺,浓缩后,用合适的有机溶剂定容,

Step3 用 GC/MSD或HPLC-DAD进行分析测定。

注:对涤纶类纺织样品,需先用氯苯或二甲苯通过索氏提取将染料从纺织品上剥离下来,再按如上三个步骤继续。

2.1.1、纺织品或染料助剂中可致癌芳香胺的检测

(2)仪器分析条件

色谱柱：HP-5MS(30m×0.25mm×0.25μm)

进样口温度：250℃，接口温度：280℃

进样方式：不分流进样(1μL)

载气：He，纯度99.999%，流速：1.0 mL/min，

升温程序：60℃(1min) 10℃/min190℃ 3℃/min235℃ 10℃/min
280℃(5min)

测定模式：全扫描（45-350amu,阈值:150）

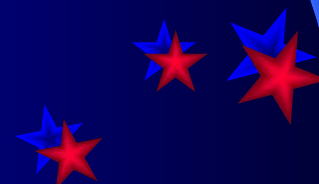
电离方式：EI

电离能量：70eV

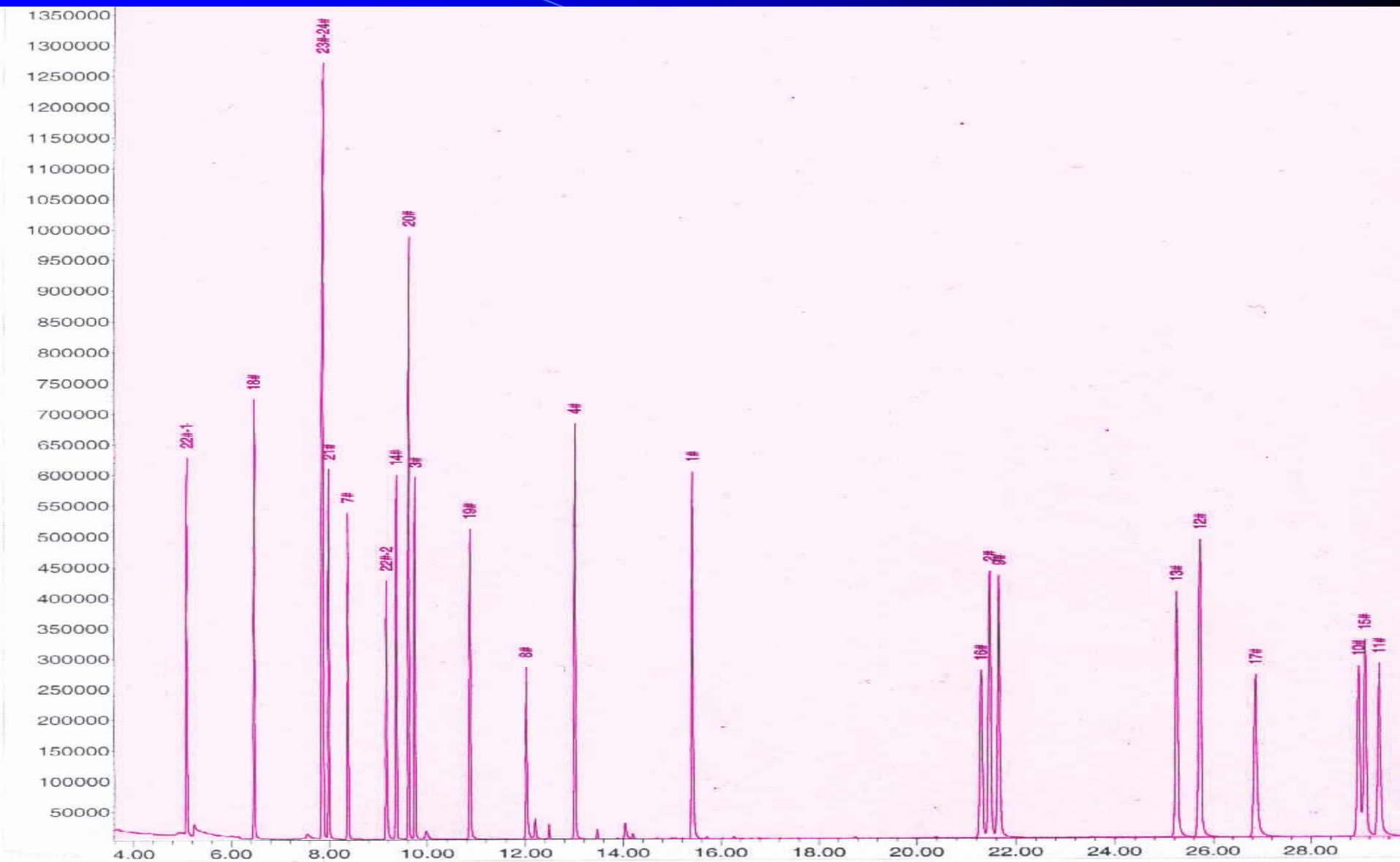
电子位增电压：最大灵敏度调谐电压

溶剂延迟：3.5min

在此色谱条件下，芳香胺实现有效分离。



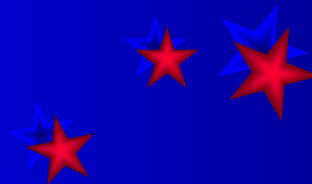
23种芳香胺的总离子流图

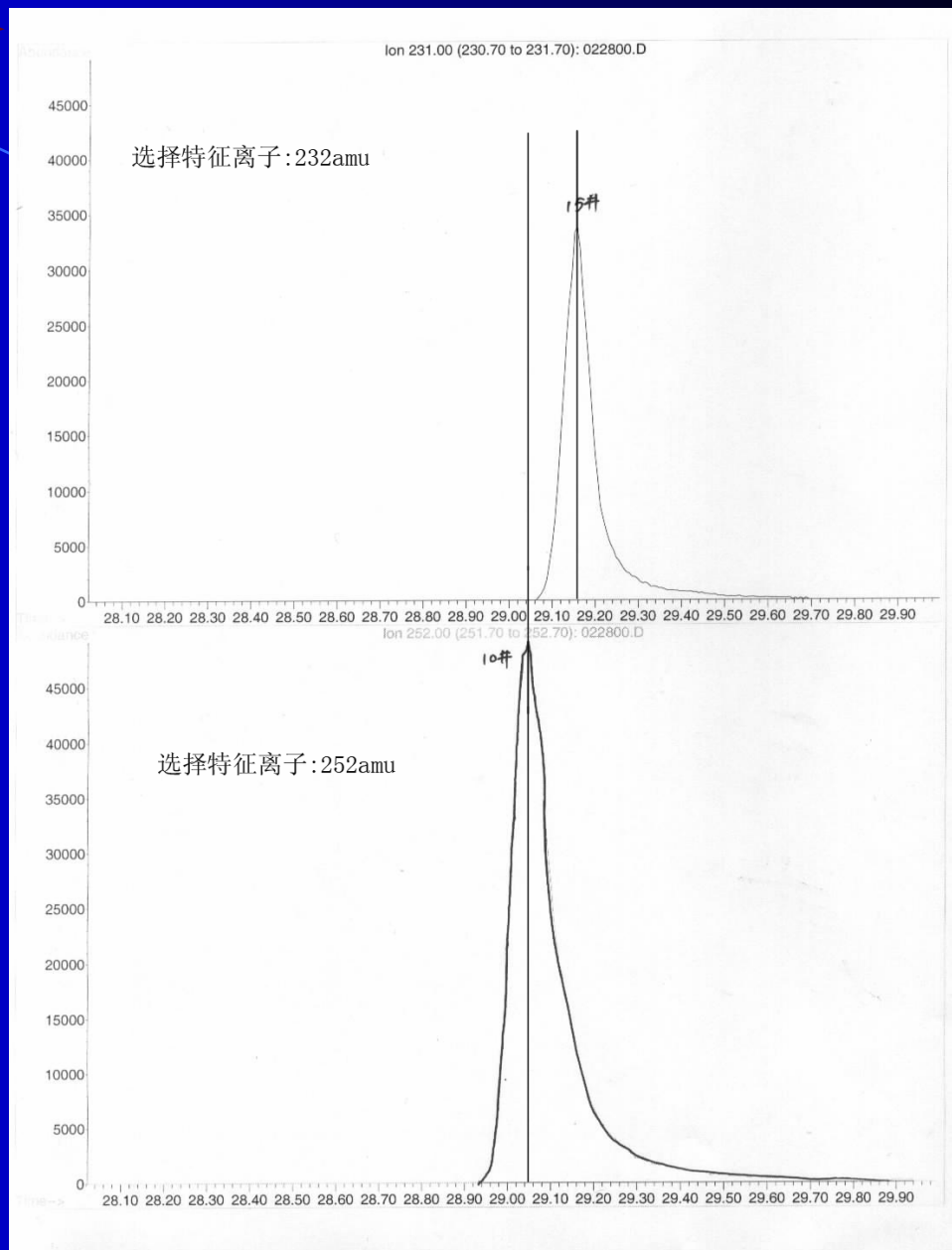
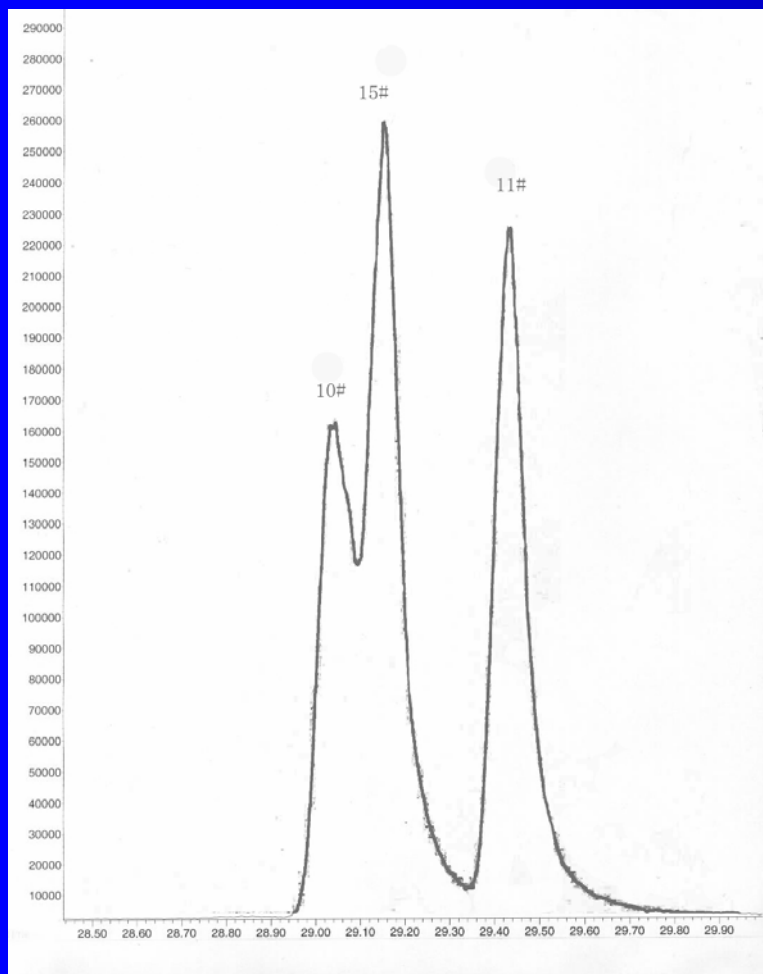


2.1.1、纺织品或染料助剂中可致癌芳香胺的检测 (禁用偶氮染料的检测)

与HPLC相比，GC/MSD的优势：

- (1) 省时。按如上条件分析一个样品，需要30min的时间，5min内可降温回到初始温度，开始下一个样品的分析。而用液相色谱，分析的时间更长(>1h)，而且两个样品间的平衡时间也更长。
- (2) 定性更方便。用GC/MS，SCAN全扫描数据采集数据，得到的总离子流图上的每一个点对应一张质谱图，因为这些化合物的标准谱图在谱图库如NIST和WILEY中可以得到，因而使得定性分析十分简单。
- (3) 定量更准确。无论采用SCAN还是SIM方式，用提取离子质量色谱做校正和定量比用总离子流色谱要好，通过提取化合物最特征的离子可以达到分类的目的，这样得到的谱图很干净，积分得到的峰面积更准确。





2.1.1、纺织品或染料助剂中可致癌芳香胺的检测

- * 有不少芳香胺因为其异构体分子量相同,极性相似,沸点相近而严重干扰分离测定的存在,可能造成误判。

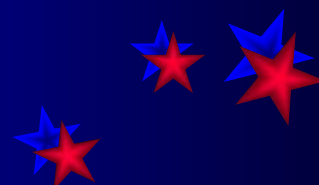
用液相色谱加以辅证

改变色谱条件(如更换色谱柱)来实现异构体的分离

可通过诸如衍生化这样的手段来实现异构体的分离

- * 4-氨基偶氮苯在此实验条件下会分解得到苯胺和对苯二胺,但同时检出苯胺和对苯二胺不能确证含有4-氨基偶氮苯。

改变还原条件, 保护偶氮基



2.1.2、纺织品中氯苯酚、有机锡、烷基酚等物质的检测

A、氯苯酚(五氯苯酚、2,3,5,6-四氯苯酚、邻苯基苯酚)

(1)方法步骤:

Step1 用合适的溶液或溶剂超声提取纺织品试样中的氯苯酚，

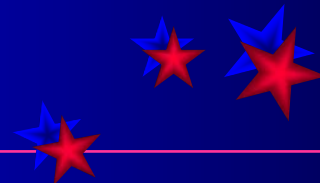
Step2 提取液在碳酸钾介质下经乙酸酐衍生化后以正己烷提取定容，

Step3 用 GC/MSD进行分析测定，采用选择离子方式进行确证。

衍生化使灵敏度大幅度提高，氯苯酚及其盐和酯都能被检出。

和GC-ECD相比，质谱的选择离子方式(SIM)检测使得定性定量更为准确。

A、氯苯酚



(2)仪器分析条件:

色谱柱: HP-5MS(30m×0.25mm ×0.25μm)

进样口温度: 250°C, 接口温度: 280°C

进样方式: 不分流进样(1μL),

载气: He, 纯度99.999%, 流速: 1.0 mL/min,

升温程序: 120°C 10°C/min 220°C 20°C/min 280°C (5min)

测定模式: 全扫描 (45-350amu, 阈值:150) 或选择离子方式
(2,3,5,6-TeCP:232 amu, PCP:266 amu)

电离方式: EI,

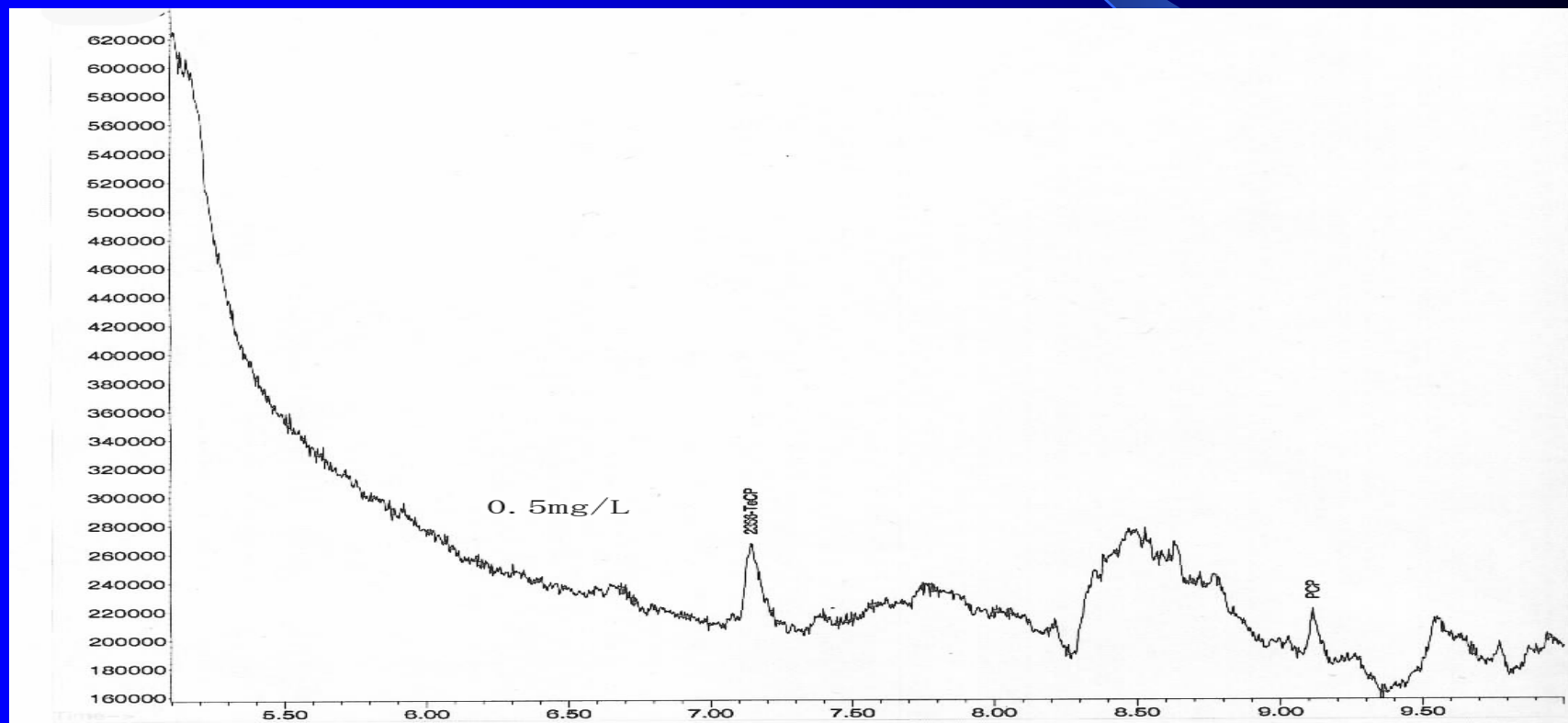
电离能量: 70eV,

电子倍增电压: 最大灵敏度调谐电压

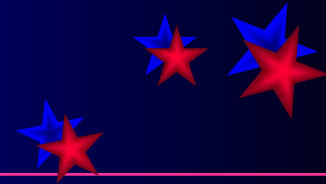
溶剂延迟: 7min。

A、氯苯酚

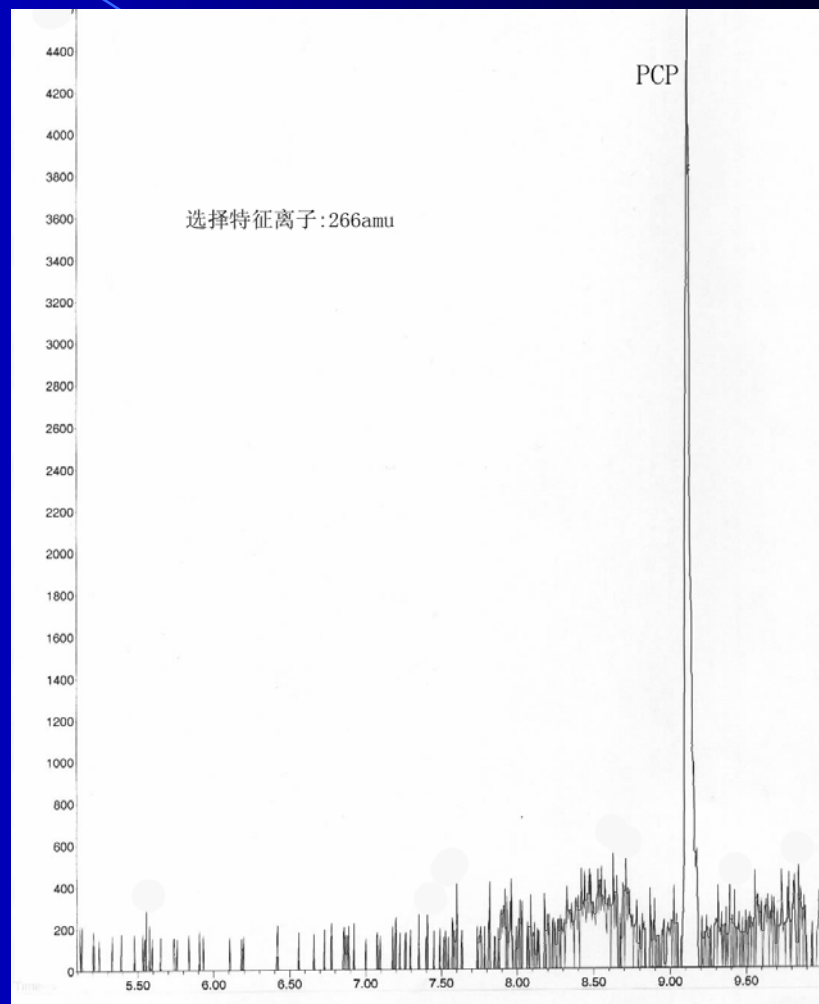
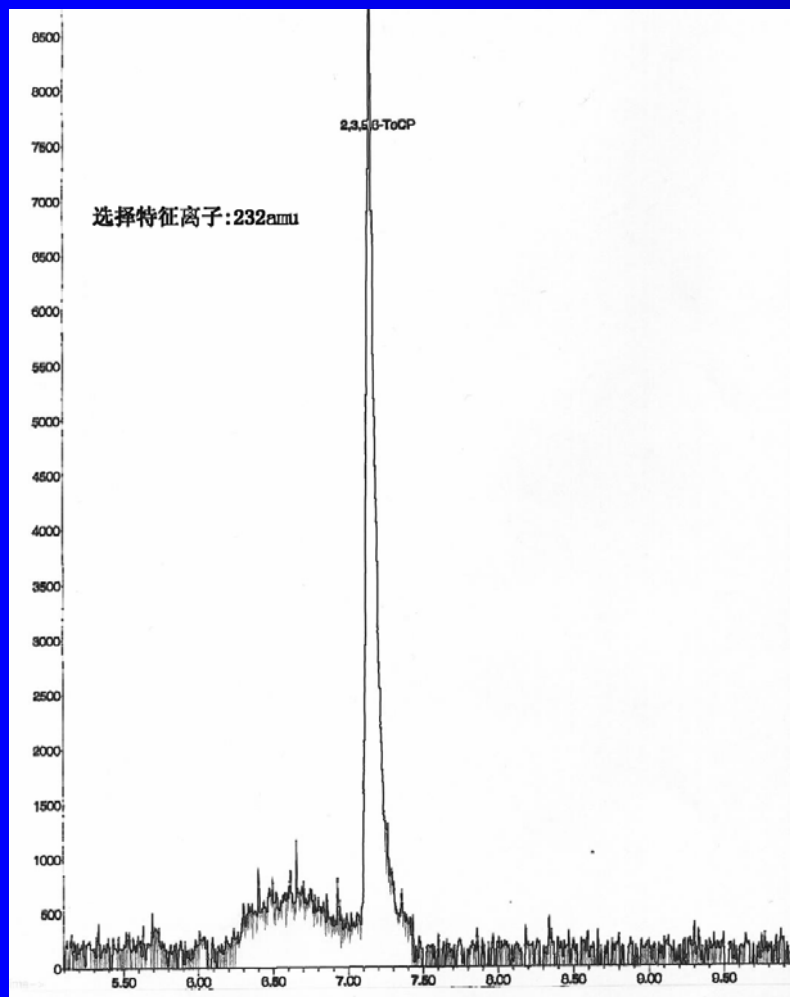
五氯苯酚和2,3,5,6-四氯苯酚衍生物的总离子流图
(0.5mg/L)



A、氯苯酚



选择离子色谱图(2,3,5,6-TeCP: 232 amu, PCP: 266 amu)



2.1.2、纺织品中氯苯酚、有机锡、烷基酚等物质的检测

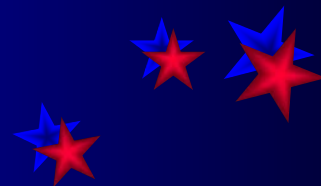
B、有机锡(一丁基锡(MBT)、二丁基锡(DBT)、三丁基锡(TBT))

(1)方法步骤:

Step1 用模拟酸性汗液超声提取纺织品试样

Step2 提取液经四乙基硼化钠或硼氢化钠衍生化，以正己烷提取定容

Step3 用 GC/MSD进行分析测定，采用选择离子方式进行确证



B、有机锡

(2)仪器分析条件:

色谱柱: HP-5MS(30m×0.25mm ×0.25μm)

进样口温度: 250°C, 接口温度: 280°C

进样方式: 不分流进样(1μL),

载气: He , 纯度99.999%, 流速: 1.0 mL/min,

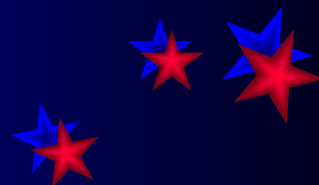
升温程序: 70°C(1min) 20°C/min280°C (5min),

测定模式: 全扫描 (45-350amu,阈值:150) 或选择离子监测 (SIM)方式

电离方式: EI,

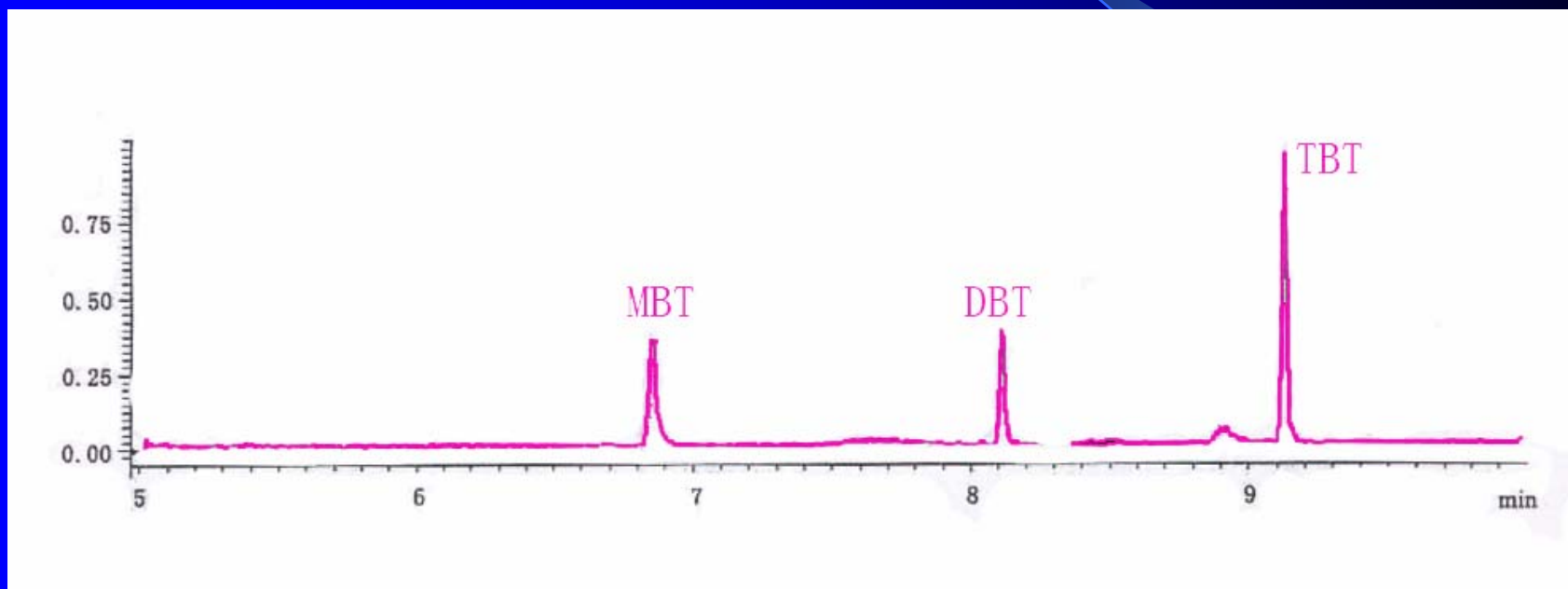
电离能量: 70eV,

电子倍增电压: 最大灵敏度调谐电压



B、有机锡

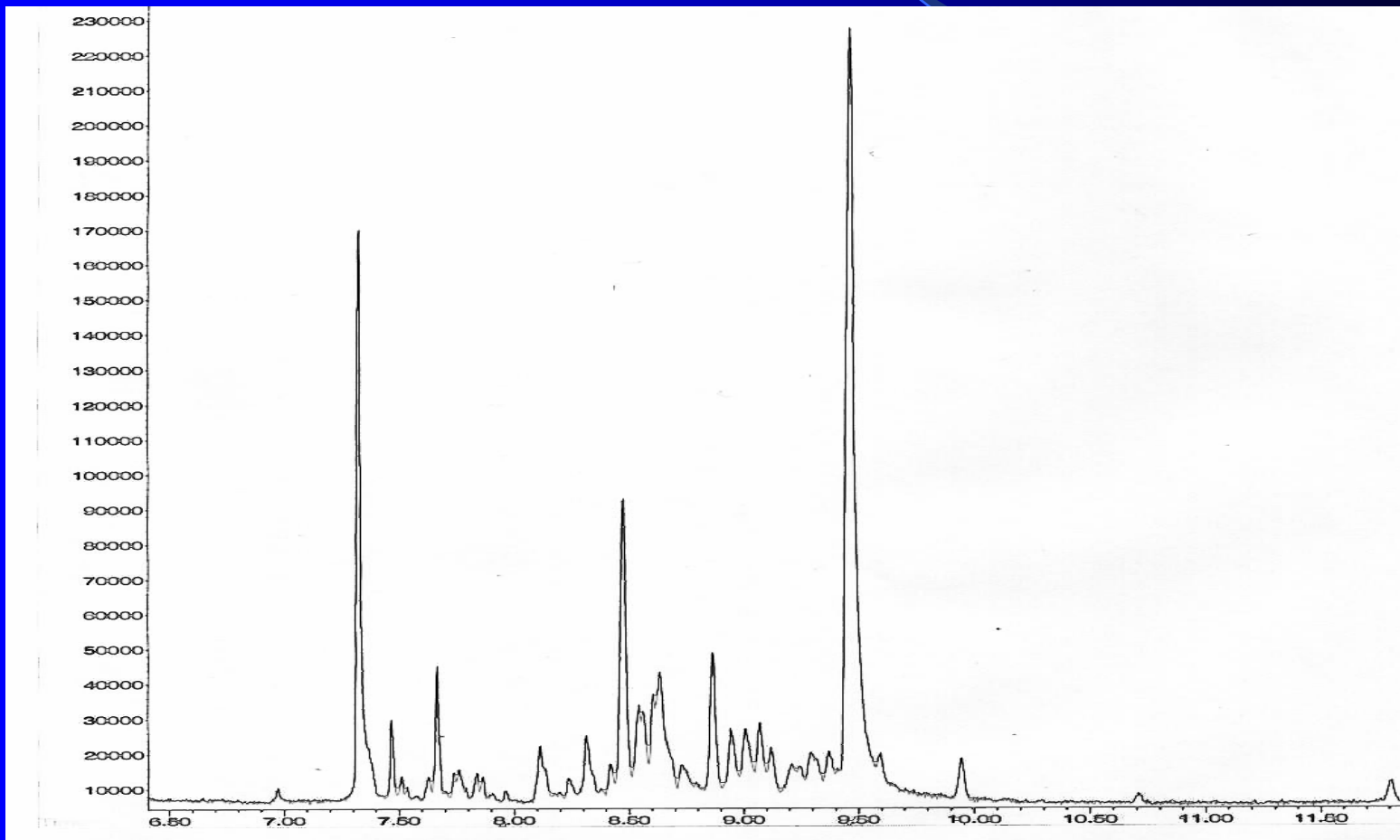
2.1.3 MBT、DBT、TBT的总离子流图



2.1.2、纺织品中氯苯酚、有机锡、烷基酚等物质的检测

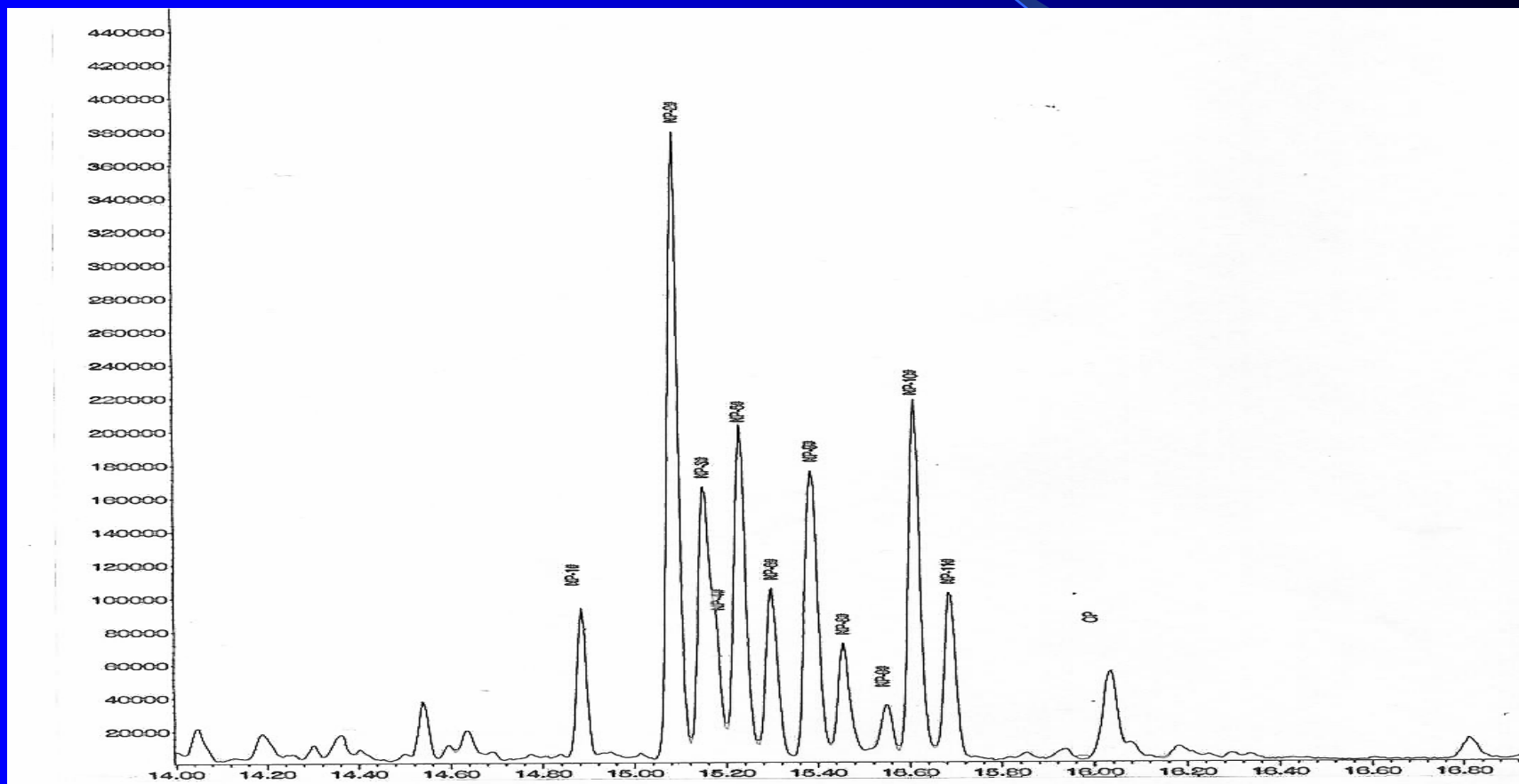
C、烷基酚(壬基酚和辛基酚)

直接气相色谱质谱分析，灵敏度非常的低。



C、烷基酚

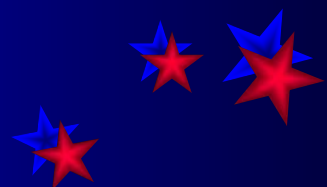
硅烷化后，同样条件分析，灵敏度提高了几十倍



2.1.3 纺织品中的农药、氯化苯及氯化甲苯、多氯联苯及邻苯二甲酸酯等物质的检测

预处理方法：用合适的溶剂(或混合溶剂)进行超声提取，提取液浓缩定容后，GC-MS测定。

采用气相色谱/质谱联用，可以有效解决气相色谱干扰物与待测物在具有相同保留时间，容易造成误判的问题。



2.2.1 纺织品中致癌染料和致敏染料的检测

最新的生态纺织品标准中禁用的致敏染料：22种
致癌染料：9种

(1)方法步骤：

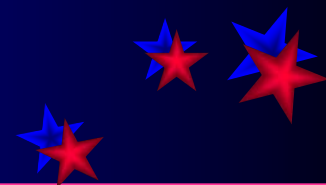
Step1 用合适的溶剂(或甲醇)在一定温度下进行超声萃取后过滤，

Step2 用 HPLC-DAD或HPLC-MS进行分析测定。

HPLC-DAD： 通过比较试样与标样在规定的波长下色谱峰的保留时间及紫外-可见光谱进行定性。

HPLC-MS： 通过选择两级质谱的特定离子对，比较试样与标样色谱峰的相对保留时间进行定性。

2.2.1 纺织品中致癌染料和致敏染料的检测



(2) 仪器分析条件 (GB/T20383-2006)

色谱柱: C18, 3.5 μ m, 2.1 $\times$ 150mm

流速: 1mL/min

柱温: 50 $^{\circ}$ C

检测器: DAD

检测波长范围: 200nm-700nm

定量波长: 450nm, 420nm, 640nm, 570nm

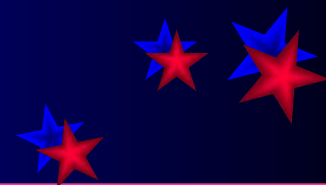
进样体积: 20 μ L

流动相:

流动相A: 乙腈/0.01mol/L乙酸钠溶液[40/60(体积分数),
pH=5.0]

流动相B: 乙腈/0.01mol/L乙酸钠溶液[90/10(体积分数),
pH=5.0]

2.2.1 纺织品中致癌染料和致敏染料的检测



(2)仪器分析条件 (致敏染料, 采用HPLC-DAD)(GB/T20383-2006)

色谱柱: C18, 3.5 μ m, 2.1 $\times$ 150mm

流速: 1mL/min

柱温: 50 $^{\circ}$ C

检测器: DAD

检测波长范围: 200nm-700nm

定量波长: 450nm, 420nm, 640nm, 570nm

进样体积: 20 μ L

流动相:

流动相A: 乙腈/0.01mol/L乙酸钠溶液[40/60(体积分数),
pH=5.0]

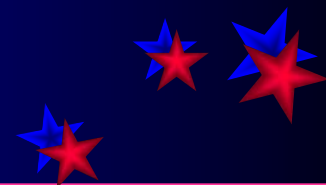
流动相B: 乙腈/0.01mol/L乙酸钠溶液[90/10(体积分数),
pH=5.0]

2.2.1 纺织品中致癌染料和致敏染料的检测

梯度淋洗程序：

时间/min	流动相A/(%)	流动相B/(%)	递变方式
0	90	10	-
15	90	10	-
30	55	45	线性
50	55	45	-
60	0	100	线性
70	0	100	-
75	90	10	线性
90	90	10	-

2.2.1 纺织品中致癌染料和致敏染料的检测



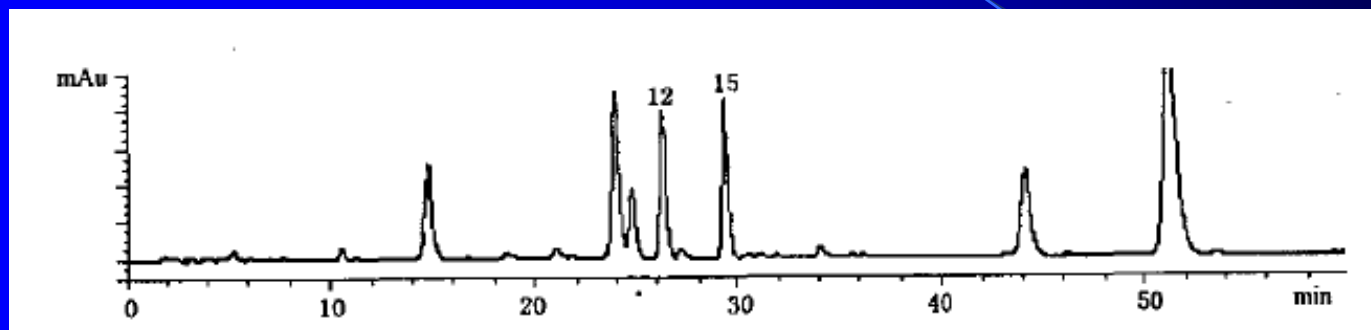
(3)标准工作液的分组

A组：分散蓝1、分散蓝35、分散蓝106、分散蓝124、分散红1、分散红11、分散黄3、分散黄9、分散橙1、分散橙3、分散橙37/76、分散棕1

B组：分散蓝3、分散蓝7、分散蓝26、分散蓝102、分散红17、分散黄1、分散黄39、分散黄49

2.2.1 纺织品中致癌染料和致敏染料的检测

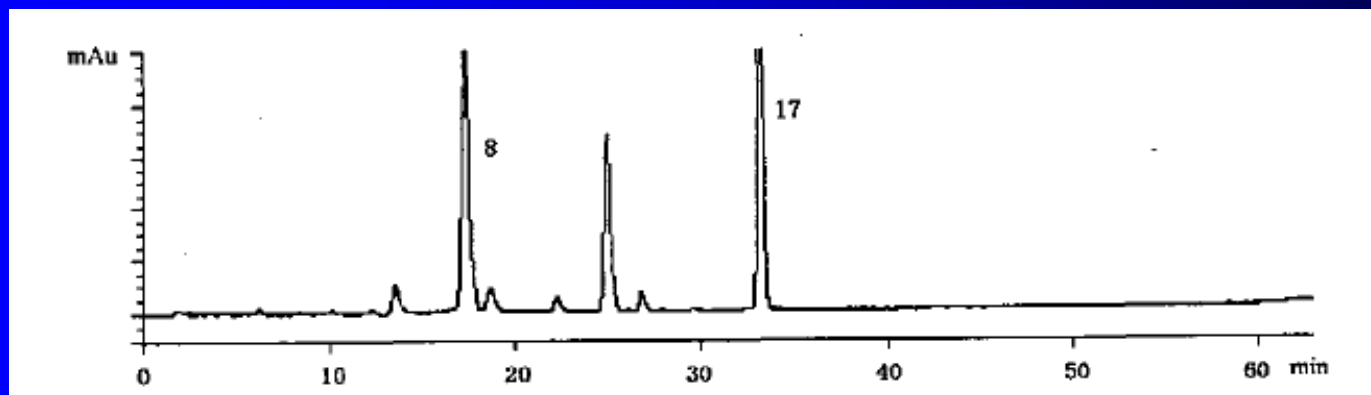
(4)不同检测波长下致敏染料标样的HPLC/DAD色谱图



12-分散棕1

15-分散红1

(i)A组染料标样在450nm波长下的HPLC/DAD色谱图



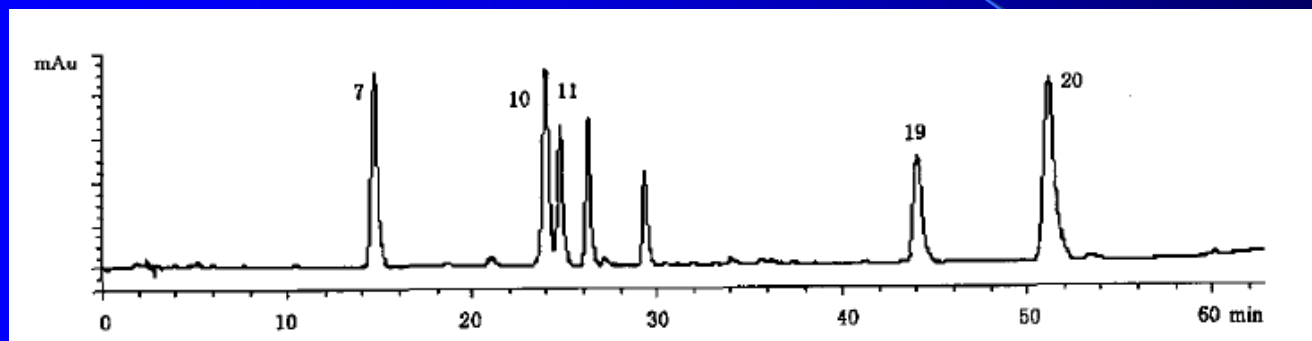
8-分散红17

17-分散黄49

(ii)B组染料标样在450nm波长下的HPLC/DAD色谱图

2.2.1 纺织品中致癌染料和致敏染料的检测

(4)不同检测波长下致敏染料标样的HPLC/DAD色谱图



7-分散黄9

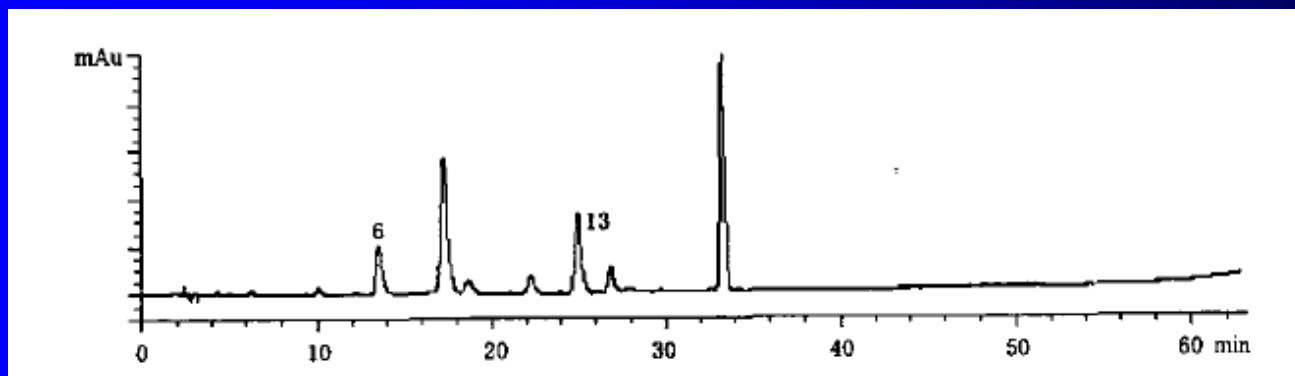
10-分散橙3

11-分散黄3

19-分散橙37/76

20-分散橙1

(iii)A组染料标样在420nm波长下的HPLC/DAD色谱图



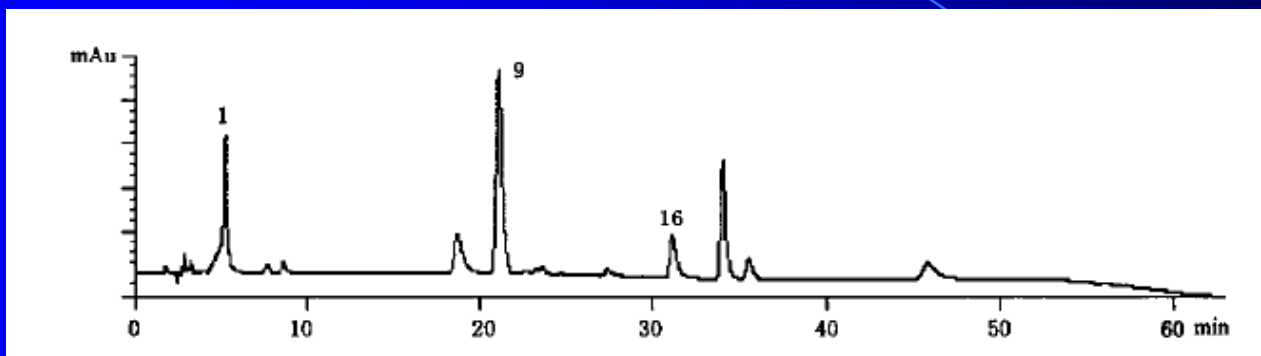
6-分散黄1

13-分散黄39

(iv)B组染料标样在420nm波长下的HPLC/DAD色谱图

2.2.1 纺织品中致癌染料和致敏染料的检测

(4)不同检测波长下致敏染料标样的HPLC/DAD色谱图

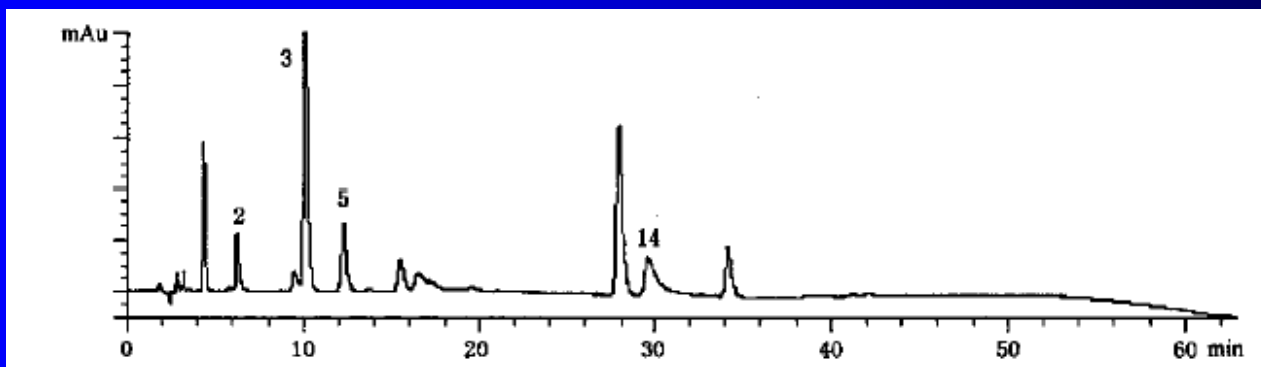


1-分散蓝1

9-分散蓝106

16-分散蓝35

(v)A组染料标样在640nm波长下的HPLC/DAD色谱图



2-分散蓝7

3-分散蓝3

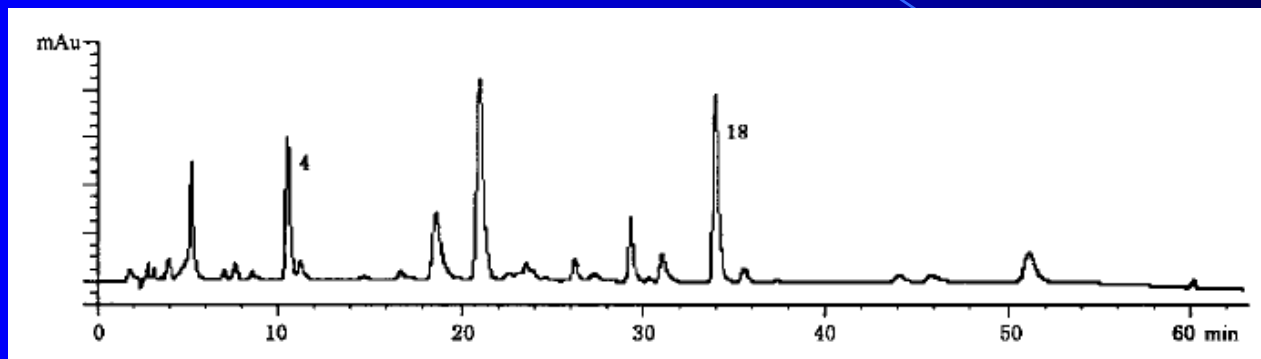
5-分散红11

14-分散蓝26

(vi)B组染料标样在640nm波长下的HPLC/DAD色谱图

2.2.1 纺织品中致癌染料和致敏染料的检测

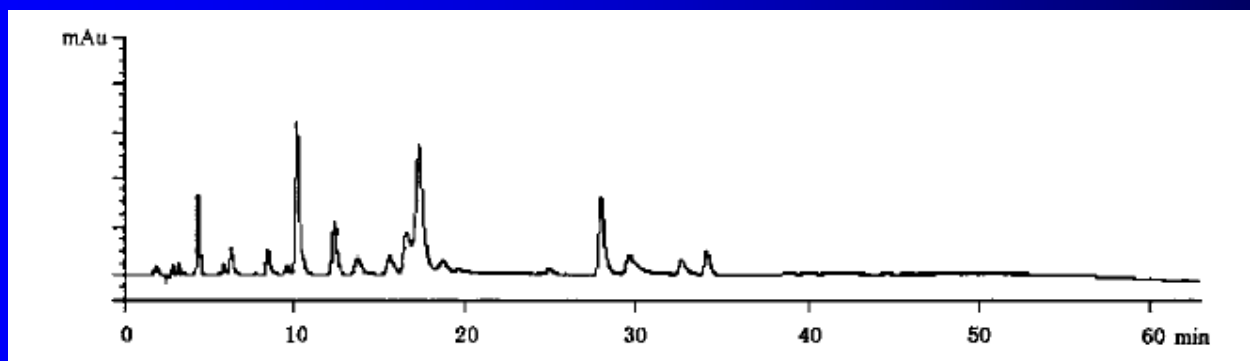
(4)不同检测波长下致敏染料标样的HPLC/DAD色谱图



4-分散红11

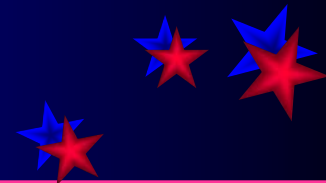
18-分散蓝124

(vii)A组染料标样在570nm波长下的HPLC/DAD色谱图



(viii)B组染料标样在570nm波长下的HPLC/DAD色谱图

2.2.1 纺织品中致癌染料和致敏染料的检测

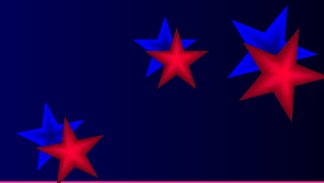


(5)HPLC-DAD与HPLC-MS比较

A: 商品化的分散染料

B组: 分散蓝3、分散蓝7、分散蓝26、分散蓝102、分散红17、
分散黄1、分散黄39、分散黄49

2.2.2 纺织品中烷基酚聚氧乙烯醚的检测



(1) 前处理方法(深圳出入境检验检疫局-行业标准)

Step1 用合适的溶剂(或甲醇)在一定温度和压力下进行微波萃取后浓缩定容

Step2 用 **HPLC**(带荧光检测器)进行分析测定。

(2) 仪器分析条件:

色谱柱: C18, 250mm × 24.6mm × 150μm

流速: 1.0mL/min

柱温: 35°C

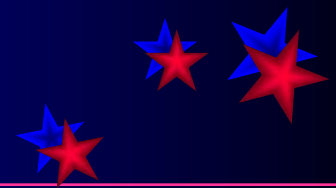
检测器: 荧光检测器

检测激发波长: 230nm, 发射波长: 296nm

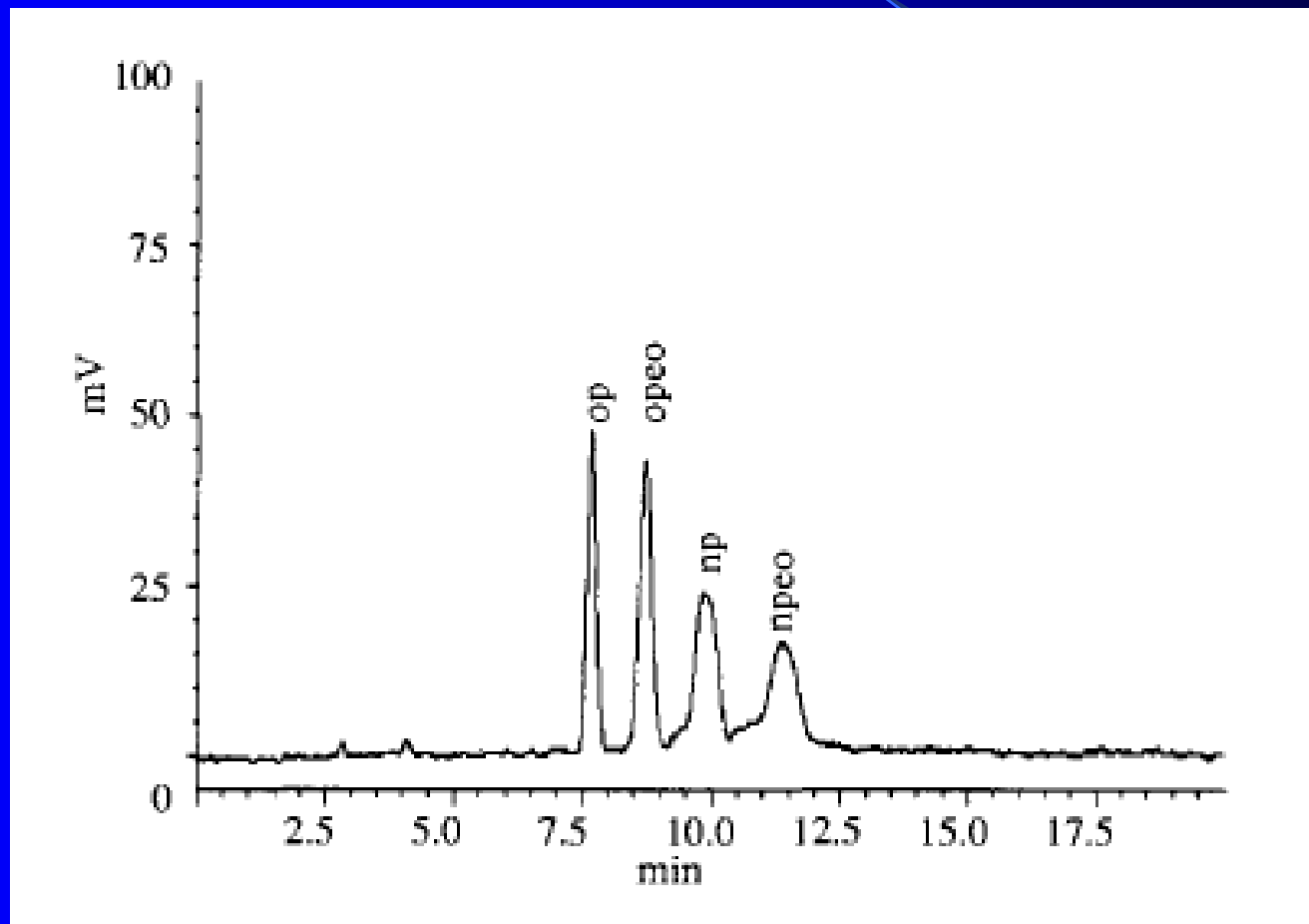
进样体积: 20μL

流动相: 水: 甲醇: 乙腈=13: 81: 6

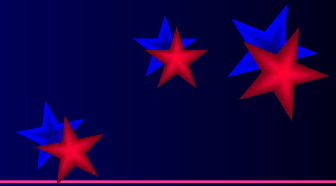
2.2.2 纺织品中烷基酚聚氧乙烯醚的检测



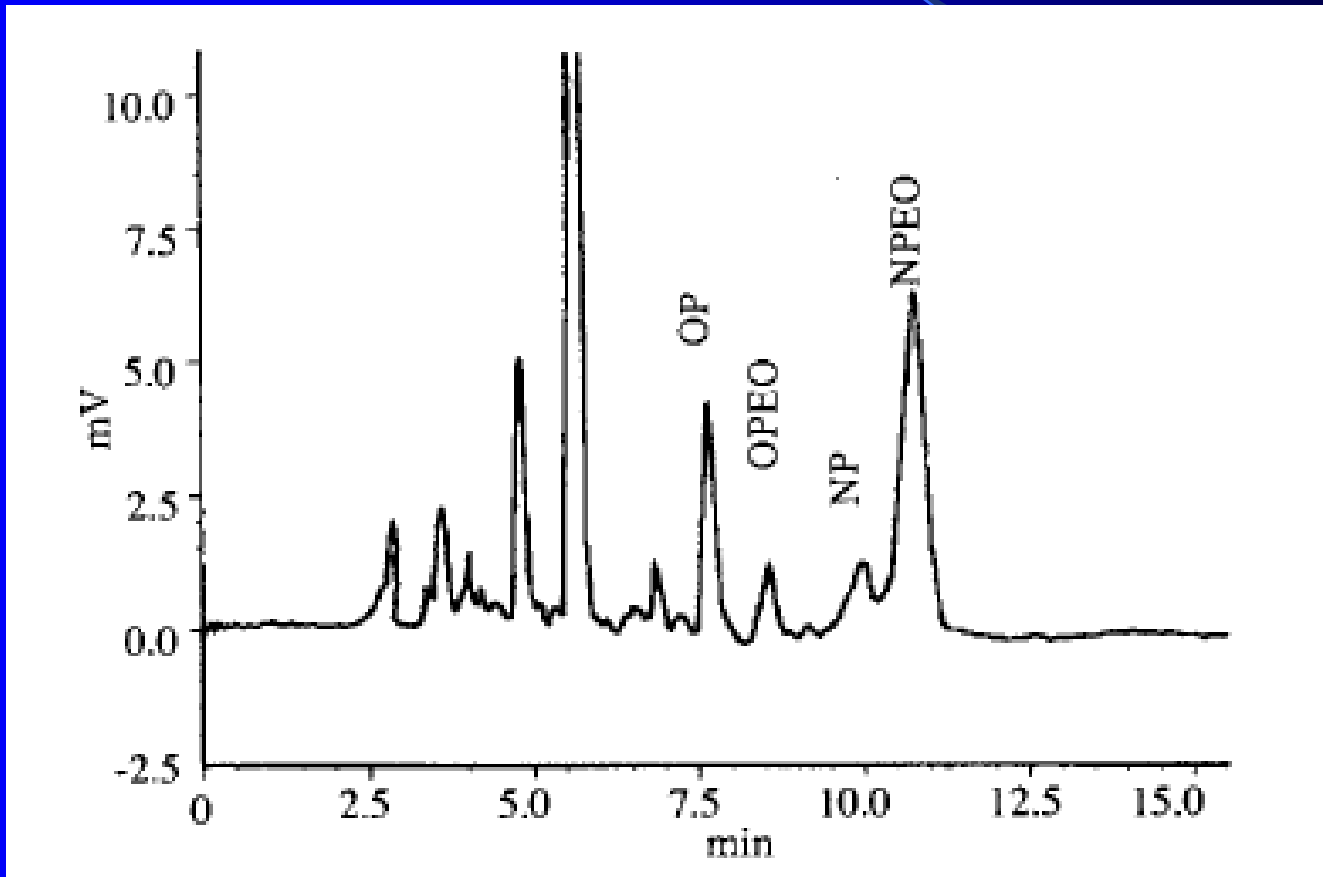
(3) 标准样品的色谱图



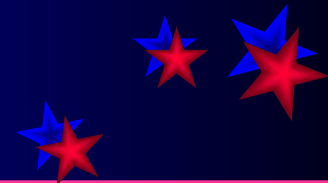
2.2.2 纺织品中烷基酚聚氧乙烯醚的检测



(4) 实际分析样品的色谱图



三、结束



(1)生态纺织品的标准在不断更新，不断有新的限制使用物提出，纺织品环保检测的内容也在不断扩大。

如：PFOS

(2)要从根本上控制纺织品中的有害物质，必须从源头开始控制，必须建立起纺织助剂和染料中一些有害物质的检测监控方法。

A、除了可分解致癌芳香胺，目前纺织助剂和染料中一些有害物质的检测标准尚属空白，

B、已有的纺织品上的相关物质的检测方法和标准不适用于纺织助剂。

C、纺织助剂种类繁多，组成不尽相同，给预处理带来一定的难度。



谢谢！
敬请批评和指正！