

平行真空浓缩仪在测定纺织品中禁用偶氮染料的应用

晏新程¹, 柴先杜¹, 孙近¹, 贺攀¹, 何宇琦¹, 刘自国², 庞兴荣²

(1.四川省纤维检验局,四川 成都 610015;

2.天津市恒奥科技发展有限公司,天津 300384)

摘要:利用一种新型平行真空浓缩仪代替纺织品禁用偶氮染料检测前处理过程中的旋转蒸发仪,可实现浓缩的批量化处理,提高检测效率。在规定条件下,平行真空浓缩仪对标准规定的24种芳香胺的回收率在64.5%~94.0%之间,满足测试要求;一次性浓缩6个样品的时间为7.5 min,平均一个样品的浓缩时间约为1.3 min,是传统旋转蒸发仪耗时的1/6;乙醚的回收率高达75%以上,避免了乙醚过量挥发在实验环境中。在模拟样品测试中,典型胺类物质的回收率明显优于标准规定。

关键词:平行真空浓缩仪;纺织品;禁用偶氮染料

中图分类号:TS07

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2020)02-0035-04

偶氮染料(azo dyes,偶氮基两端连接芳基的一类有机化合物)是纺织品服装等行业中印染着色阶段应用最广泛的一类合成染料^[1]。禁用偶氮染料,是指一些分子中本身含有可能具有致癌性的芳香胺结构或利用致癌性的芳香胺结构作为中间体合成的偶氮染料,在进入人体后,会被还原裂解而产生致癌性芳香胺^[2]。这些芳香胺的致癌性等问题,已被科学研究证实,我国在GB 18401-2011《国家纺织产品基本安全技术规范》中规定了禁用偶氮染料的种类、检测方法、合格限量^[3]。

国内外法规和标准中禁用偶氮染料检测方法,前处理一般包括还原裂解、过柱、萃取、浓缩等操作,分离和测定过程使用气相色谱仪、气相色谱-质谱联用仪、高效液相色谱仪等仪器^[4-7]。目前我国检测纺织品中禁用偶氮染料标准以GB/T 17592-2011《纺织品禁用偶氮染料的测定》为主^[8],其浓缩操作普遍采用的是传统旋转蒸发仪,只能进行单个试液的浓缩,具有过程繁琐、耗时长、回收率低等缺点,而且乙醚等醚类有机溶剂的沸点较低,在试验过程中极易挥发,对试验人员和环境都有较大的危害。平行真空浓缩仪具有浓缩速度快、效率高、回收率高、不存在交叉污染、可冷凝回收有机溶剂等优点,在提高浓缩效率的同时,也减少了有机溶剂对人员的伤害和对环境的污染^[9-10],适合于大批量检测样品。

1 试验部分

1.1 主要材料与仪器

试剂:乙醚(分析纯,成都联禾化工医药有限责任公司);甲醇(色谱纯)、柠檬酸、氢氧化钠、连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 含量 $\geq 85\%$,分析纯,成都市金山化学试剂有限公司);标准GB/T 17592-2011规定的芳香胺标准物质、内标化合物(德国Dr.E)。

仪器:7890A-5977C气相色谱-质谱联用仪(GC/MS,美国安捷伦公司);HD500B恒温水浴振荡器(南通宏大实验仪器有限公司);MS304TS电子分析天平(梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司)。

平行真空浓缩仪(与天津市恒奥科技发展有限公司合作自主改进研制,包括平行蒸发系统、真空控制系统、低温循环系统和惰性气体吹扫系统),见图1。

1.2 试验前处理

试验中所用的标准溶液的配制和储存操作按照标准GB/T 17592-2011《纺织品禁用偶氮染料的测定》规定的程序进行。

在100 ml梨形瓶中加入80 ml新鲜乙醚,同时加入0.1 ml、200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 可分解致癌芳香胺标准混合溶液作为浓缩样液,进行浓缩试验。通过对平行真空浓缩仪的真空度、上盖温度、冷却温度、转速4个条件进行设定,见表1,设计了 $L_9(3^4)$ 正交试验。浓缩完成后,按照标准GB/T 17592-2011要求,用1 ml混合内标甲醇溶液进行,再利用GC/MS进行定性定量分析。

收稿日期:2019-12-06

基金项目:原国家质检总局科技计划项目(2017QK131)

作者简介:晏新程(1986-),男,四川巴中人,硕士,主要从事纤维、纺织品检测技术研究,E-mail:xincyan@163.com。

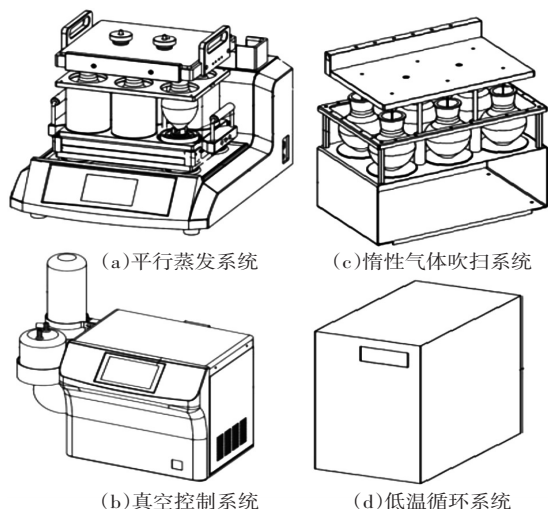


图1 平行真空浓缩仪装置示意图

表1 正交试验参数表

真空度 /mbar	上盖温度 /℃	冷却温度 /℃	转速 /r·min ⁻¹
600	40	-15	200
700	50	-10	250
800	60	-5	300

1.3 仪器参数

1.3.1 色谱

色谱柱(HP-5MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度:250℃;程序升温:60℃,保持1 min,然后

以12℃/min升温至210℃,以15℃/min升温至230℃,以3℃/min升温至250℃,以25℃/min升温至280℃;载气:99.999%氦气,柱流量:1.0 ml/min。

1.3.2 质谱

离子源温度:230℃;传输线温度:270℃;电离能量:70 eV;进样量:1 μl;进样方式:不分流进样;溶剂延时:3.0 min;电子轰击电离源(EI),选择离子扫描模式(SIM)。监测的特征碎片离子按照GB/T 17592-2011《纺织品禁用偶氮染料的测定》执行,内标法定量。

2 结果与讨论

标准GB/T 17592-2011规定,浓缩的温度为35℃左右,且乙醚的沸点为34.6℃,故平行真空浓缩仪的水浴温度设为35℃。平行真空浓缩仪上盖温度是保证乙醚溶剂受热挥发后,不会在瓶口冷去而回流至瓶中,可继续沿设定管路前进。转速是保证瓶中液体在浓缩蒸发过程中,能够均匀受热,保证温度一致,因仪器自身设计的特点,考虑在200~300 r/min的步程内寻找最优条件。冷却温度受冷却系统和仪器设计特点,考虑-5~-15℃的范围内进行探讨。根据对平行真空浓缩仪的真空度、上盖温度、冷却温度、转速4个条件进行的L₉(3⁴)正交试验,浓缩完成时间及乙醚回收率试验结果见表2。

表2 不同浓缩条件下相对浓缩完成时间及乙醚回收率

试验编号	真空度 /mbar	上盖温度 /℃	冷却温度 /℃	转速 /r·min ⁻¹	完成时间 /min	乙醚回收率 /%
L ₁	600	40	-15	200	13.5	62.9
L ₂	600	50	-10	250	12.4	64.2
L ₃	600	60	-5	300	11.7	60.1
L ₄	700	40	-10	300	12.5	68.6
L ₅	700	50	-5	200	10.7	63.5
L ₆	700	60	-15	250	9.1	68.6
L ₇	800	40	-5	250	10.7	69.5
L ₈	800	50	-15	300	7.5	76.5
L ₉	800	60	-10	200	9.7	71.1

由表2结果可知,试验编号为L₈,即平行真空浓缩仪的真空度为800 mbar、上盖温度为50℃、冷却温度为-15℃、转速为300 r/min时,浓缩完成时间为7.5 min,溶剂乙醚的回收率达到76.5%,此条件最具有优势。在对各个条件下浓缩定容后,进行定量结果分析,见表3。除了2,4-二氨基苯甲醚、邻甲苯胺和2,4-二氨基甲苯以外,其他胺类物质的回收率均能够达

到(90±3)%的范围内,随着浓缩的条件改变差异不大,但都能够满足标准要求^[11-12]。但2,4-二氨基苯甲醚、邻甲苯胺和2,4-二氨基甲苯的回收率,却随浓缩条件的改变而有显著的改变,并在试验编号为L₈时2,4-二氨基苯甲醚的回收率可达到60%以上,而邻甲苯胺和2,4-二氨基甲苯的回收率达75%以上,这与该类物质的活性、以及标准要求的2,4-二氨基苯甲醚回收率

大于 20%，邻甲苯胺和 2,4-二氨基甲苯回收率大于 50%，保持一致性。

表 3 不同浓缩条件下可分解致癌芳香胺的回收率

中文名称	CAS No.	回收率/%								
		L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6	L_7	L_8	L_9
4-氨基联苯	92-67-1	88.9	90.1	89.5	91.2	87.9	92.5	91.9	93.5	92.3
联苯胺	92-87-5	90.2	91.2	88.7	90.8	88.5	91.4	92.1	94.0	92.1
4-氯邻甲苯胺	95-69-2	87.8	89.2	88.4	89.3	89.2	91.2	90.9	93.8	91.3
2-萘胺	91-59-8	85.9	86.7	88.5	84.4	87.9	89.5	88.6	90.2	86.5
对氯苯胺	106-47-8	86.1	87.9	83.1	87.5	88.6	89.2	86.9	89.2	87.8
2,4-二氨基苯甲醚	615-05-4	50.2	53.5	59.3	51.6	59.7	55.6	58.5	64.5	60.2
4,4'-二氨基二苯甲烷	101-77-9	85.6	88.3	86.3	87.5	88.2	85.9	86.7	88.1	87.2
3,3'-二氯联苯胺	91-94-1	87.3	88.6	89.6	85.6	89.4	90.4	91.2	90.3	91.5
3,3'-二甲氧基联苯胺	119-90-4	88.1	89.6	89.3	88.5	87.9	89.1	90.3	92.3	91.1
3,3'-二甲基联苯胺	119-93-7	91.3	92.5	90.7	92.6	91.8	89.9	90.8	93.4	92.5
3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	838-88-0	89.6	88.1	87.9	89.5	88.6	87.6	89.1	89.7	88.6
2-甲氧基-5-甲基苯胺	120-71-8	89.2	88.3	89.9	88.5	89.7	88.9	90.3	91.2	89.2
4,4'-亚甲基二-(2-氯苯胺)	101-14-4	89.6	80.5	83.8	87.3	83.5	89.2	90.6	90.9	89.5
4,4'-二氨基二苯醚	101-80-4	90.3	91.5	90.7	90.6	92.8	89.1	92.8	93.7	92.9
4,4'-二氨基二苯硫醚	139-65-1	91.1	92.2	90.5	91.6	91.5	90.9	91.8	92.4	91.5
邻甲苯胺	95-53-4	61.3	62.6	66.8	62.9	68.2	72.6	67.5	76.6	73.9
2,4-二氨基甲苯	95-80-7	61.1	63.5	67.1	63.5	69.4	73.5	68.6	77.9	72.2
2,4,5-三甲基苯胺	137-17-7	89.3	88.5	90.1	90.6	91.2	88.9	90.2	91.7	90.5
邻氨基苯甲醚	90-04-0	86.3	87.1	87.7	86.6	87.8	87.9	88.8	90.4	89.5
2,4-二甲基苯胺	95-68-1	90.1	90.8	91.3	91.8	90.7	90.6	91.7	92.1	91.6
2,6-二甲基苯胺	87-62-7	90.5	90.2	91.6	91.1	90.2	90.4	91.2	91.1	91.4
苯胺	62-53-3	89.3	90.5	91.7	92.1	91.8	90.9	92.8	93.1	92.2
1,4-苯二胺	106-50-3	90.6	90.5	90.9	91.6	91.1	89.7	90.8	91.8	91.5

为验证试验编号为 L_8 的条件,在实际样品检测中能够准确地应用。在已知空白样品中加入 1 ml、20.0 $\mu\text{g/ml}$ 含 2,4-二氨基苯甲醚、邻甲苯胺、2,4-二氨基甲苯、3,3'-二甲氧基联苯胺的标准溶液,待溶剂挥发干后,样品按照标准 GB/T17592-2011 进行检测,其结果如图 2 所示。2,4-二氨基苯甲醚[615-05-4]的方法平均回收率为 60.5%,满足标准要求的大于 20%;邻甲苯胺[95-53-4]和 2,4-二氨基甲苯[95-80-7]的方法平均回收率分别为 70.8%和 68.7%,满足标准要求的大于 50%;作为其他胺类物质之一的 3,3'-二甲氧基联苯胺[119-90-4]的方法平均回收率为 85.6%,满足标准^[11-12]要求的大于 70%。

3 结语

结合偶氮检测中对回收率的要求,以及浓缩时间与溶剂回收率,条件 L_8 最好,可以基本满足试验的要求,即 70%~100%之间。而 615-05-4 的回收率略低于 70%,这是由于化合物本身易变化的性质所致,而 GB/T 17592-2011 等标准规定回收率只需要达到

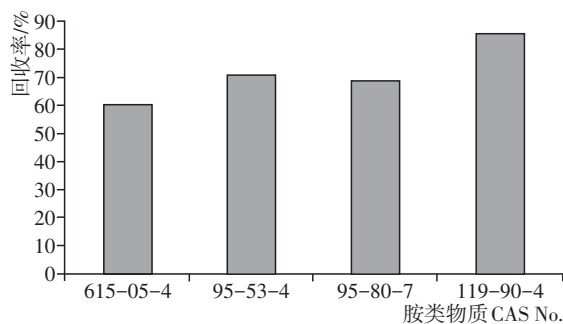


图 2 典型化合物的加标回收率 (n=6)

20%以上即可,所以该物质回收率条件 L_8 也满足。而一次性浓缩 6 个样品的时间为 7.5 min,平均 1 个样品的浓缩时间约为 1.3 min,基本是传统旋转蒸发浓缩的 1/6,同时乙醚的回收率可达 75%以上,减少了有害乙醚过量挥发在试验环境中。在模拟实际样品测试中,几种回收率偏低的胺类物质均能获得优于标准的要求。经过改进的平行真空浓缩仪完全可以替代传统的旋转蒸发仪,应用在纺织品禁用偶氮染料检测中,实现样品批量化处理,提高检测效率,亦可最大程度回收乙醚溶剂,减少环境污染和人员伤害。

参考文献:

- [1] 巴 桑. 偶氮染料与化合物的颜色及危害[J]. 西藏科技, 2015, (1): 38-39.
- [2] 高 杰, 张 勋, 杨 璐, 等. 9类生态纺织品中24种禁用偶氮染料残留的测定[J]. 化学试剂, 2017, 39(2): 165-171.
- [3] 国家纺织产品基本安全技术规范: GB 18401-2011[S].
- [4] 吕双英. 禁用偶氮染料分布及检测方法分析[J]. 针织工业, 2017, (2): 81-82.
- [5] 卢 鸯, 潘勇华, 沈金山, 等. 纺织品和皮革中禁用偶氮染料检测方法研究进展[J]. 印染, 2012, (20): 50-53.
- [6] 周 佳, 曹锡忠, 吴丽娜, 等. 纺织品中禁用偶氮染料的快速筛选[J]. 印染, 2016, (11): 41-47.
- [7] 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.
- [8] 纺织品禁用偶氮染料的测定: GB/T 17592-2011[S].
- [9] 王治新, 银小玲. 旋转蒸发仪的改进在实验教学中应用的探究[J]. 化工设计通讯, 2016, (12): 93-100.
- [10] 高显会. 旋转蒸发仪内部温度控制方法的改进[J]. 锦州医学院学报, 2003, (1): 79-80.
- [11] Textiles-Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants-Part 1: Detection of the use of certain azo colorants accessible with and without extracting the fibres: EN 14362.1:2017[S].
- [12] 皮革和毛皮化学试验 禁用偶氮染料的测定: GB/T 19942-2005[S].

Application of Parallel Vacuum Concentrator in the Determination of Banned Azo Dyes in Textiles

YAN Xin-cheng¹, CHAI Xian-du¹, SUN Jin¹, HE Pan¹, HE Yu-qi¹, LIU Zi-guo², PANG Xing-rong²

(1. Sichuan Fiber Inspection Bureau, Chengdu 610015, China;

2. Tianjin Hengao Technology Development Co., Ltd., Tianjin 300384, China)

Abstract: A new parallel vacuum concentrator was used to replace the rotary evaporator in the pretreatment process of detecting banned azo dyes in textiles, which could realize the batch treatment of concentration and improve the detection efficiency. Under the specified conditions, the recovery of 24 aromatic amines specified in the standard by the parallel vacuum concentrator was 64.5%~94.0%, which met the test requirements. The concentration time of six samples was 7.5 min, and the average concentration time of one sample was about 1.3 min, which was 1/6 of the traditional rotary evaporation time. At the same time, the recovery of ether was more than 75%, avoiding excessive evaporation of ether in the experimental environment. In the simulated sample test, the recovery of typical amines was obviously better than the standard.

Key words: parallel vacuum concentrator; textiles; banned azo dyes

(上接第 26 页)

The Comprehensive Experiment Design of Morphology Examination of Common Textile Fiber

WANG Hong, WANG Jun

(Department of Forensic Science, Jiangsu Police Institute, Nanjing 210031, China)

Abstract: On the basis of the original experiment, the existing instruments were used fully, such as polarizing microscope, scanning electron microscope, laser confocal microscope and so on. The teaching content was enriched and the test method was expanded. Combining the practical training teaching of the course with the large instrument and equipment in the laboratory, the comprehensive experimental project of morphology examination of the common textile fibers was expanded, to better observe and study the structural and morphological characteristics of textile fiber from the microcosmic point of view, and to effectively introduce laboratory instruments and equipment into undergraduate practice teaching, which was of positive significance to improve students' interest in learning, enhance students' scientific research ability, and promote the cultivation of students' innovation and practical ability.

Key words: comprehensive experiment; textile fiber; fiber morphology; test