

# 采用气相色谱-质谱法分析皮革皮毛中

## 禁用染料4-氨基偶氮苯

吴嘉雪

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

**摘要:** 本文使用禾信 GCMS1000 气相色谱-质谱联用仪, 按照 GB/T 33392-2016 方法对皮革进行加标实验。实验结果表明, 在 1mg/L-20mg/L 浓度范围内, 4-氨基偶氮苯的标准曲线相关系数大于 0.995, 精密度范围为 3.92%-7.87%, 加标回收率为 66.0%-71.4%, 方法检出限为 1mg/kg, 均满足 GB/T 33392-2016 标准要求。

**关键词:** 4-氨基偶氮苯; 气相色谱-质谱联用法

4-氨基偶氮苯, 化学物质, 用于制偶氮染料和恶嗪染料等, 并用作醇溶黄和pH值指示剂。4-氨基偶氮苯的生产和用作染料可能导致其通过各种废物流释放到环境中, 对水生生物有极高毒性, 对水体环境产生长期不良影响。并且人体吸入、皮肤接触及吞食亦会造成伤害。

本文参考《皮革和皮毛 化学试验 禁用偶氮染料中4-氨基偶氮苯的测定》(GB/T 33392-2016), 使用气相色谱-质谱联用仪对皮革中4-氨基偶氮苯进行检测分析, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明GCMS1000满足检测的需要。

## 1 材料和方法

### 1.1 仪器和设备

气相色谱质谱仪: 禾信 GCMS1000; 色谱柱: 填料为 5%苯基-甲基聚硅氧烷, 柱长 30m; 色谱柱内径 0.25mm, 膜厚 0.25 $\mu$ m; 离心机; 恒温水浴锅。

### 1.2 材料和试剂

#### 1.2.1 试剂

甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 色谱级; 正己烷 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ): 色谱级; 乙酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ): 优级纯; 叔丁基甲醚 ( $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ ): 色谱级; 内标标准液: 葱-d10 (100mg/L); 目标物标准液: 4-氨基偶氮苯 (500mg/L)

#### 1.2.2 试剂配制

氢氧化钠溶液: 氢氧化钠用水溶解并稀释成 20g/L;

连二亚硫酸钠: 称取连二亚硫酸钠适量用水溶解并稀释成 200mg/mL;

4-氨基偶氮苯标准贮备液：用叔丁基甲醚将 4-氨基偶氮苯稀释成 30mg/L；

### 1.3 样品前处理

用分析天平称取样品 1.0g 于玻璃反应器中,加入 20mL 正己烷,盖上塞子,置于 40°C 的超声波浴中处理 20min。再用 20mL 正己烷按同样方法处理一次。然后将处理的样品放置于该玻璃反应器中,敞口,使正己烷挥发干(过夜)。向玻璃反应器中加入 9.0mL 氢氧化钠溶液,密闭后用力振摇,使样品浸于液体中,用注射器加入 1.0mL 连二亚硫酸钠溶液密闭后用力振摇,使溶液充分混匀,然后置于 40°C 的恒温水浴锅中连续处理 30min 取出玻璃反应器,置于冷水浴中快速冷却至室温 1min。向上述玻璃反应器中快速加入 5.0mL 内标溶液以及 7g 氯化钠,将反应器密闭,用力振摇混匀后置于机械振荡器上振摇 45min,静置,待两相分层后,取上清液过 0.45 $\mu$ m 有机滤膜后进行分析。

### 1.4 仪器条件

表1 仪器方法参数

模块	参数	值
色谱	进样口温度	250 °C
	进样方式	不分流
	色谱柱系统	DB-5ms (30 m×0.25 mm×0.25 $\mu$ m)
	升温程序	起始温度50°C, 保持0.5min, 以20°C/min升至260°保持 5min
	载气	氦气
	柱流量	1mL/min 恒流模式
质谱	离子源	EI, 70eV
	离子源温度	230 °C
	接口温度	280 °C
	检测器电压	-920 V
	质量采集范围	45-300 amu
	采集速率	1000 amu/s
	溶剂延迟	5.5min
采集模式	选择离子	

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图2，目标物4-氨基偶氮苯浓度为20mg/L，内标目标物葱-d10浓度为10mg/L，保留时间以及特征离子信息见表2。

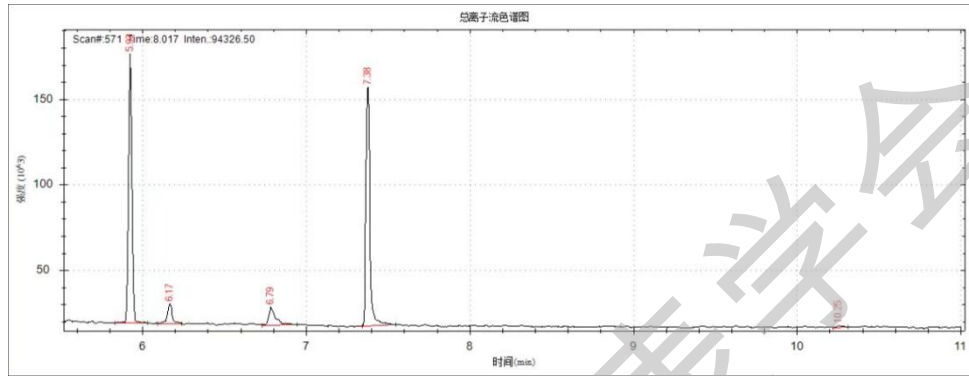


图2 4-氨基偶氮苯及内标标准溶液总离子流图

表2 4-氨基偶氮苯及内标保留时间和特征离子信息表

序号	名称	CAS号	RT, min	定量离子m/z	定性离子m/z
1	葱-d10	1719-06-8	5.93	188.2	187.2
2	4-氨基偶氮苯	60-09-3	7.38	92.1	197.1,120.1

### 2.2 标准曲线

取适量 4-氨基偶氮苯标准储备液及内标贮备液，用叔丁基甲醚稀释成浓度分别为 1、2、5、10、20mg/L 的标准工作液（内标浓度为 10mg/L），供气相色谱-质谱分析。线性相关系数  $R^2$  为 0.9973。

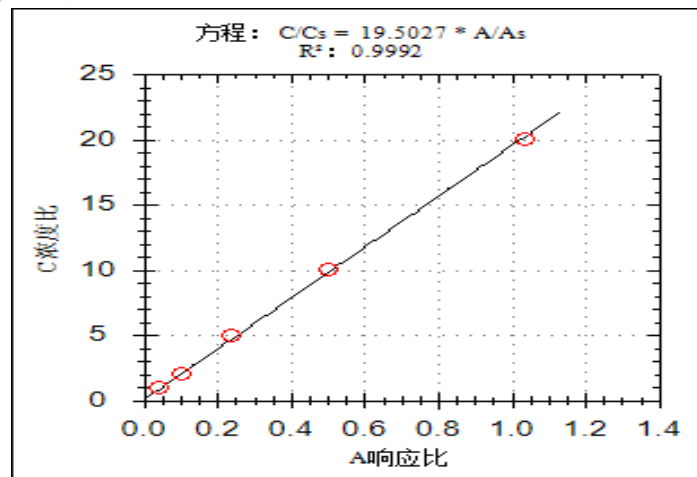


图3 4-氨基偶氮苯标准曲线图

## 2.3 皮革基质加标回收实验

### 2.3.1 精密度

分别对 1g 皮革进行加标，加标浓度为 2mg/L、5mg/L、20mg/L 各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表 4。浓度为 2mg/L 的目标物的相对标准偏差（RSD）为 7.87%，浓度为 5mg/L 和 20mg/L 时，RSD 分别为 5.85%和 3.92%

表3 4-氨基偶氮苯皮革基质加标的精密度

序号	化合物	加标浓度 (mg/L)		
		2	5	20
1	4-氨基偶氮苯	7.87%	5.85%	3.92%

### 2.3.2 准确度

分别对1g皮革进行加标浓度为2mg/L、5mg/L、20mg/L，对方法回收率进行评估，具体信息详见下表4。加标浓度为2mg/L、5mg/L和20mg/L皮革基质的回收率分别为69.5%、66.0%、71.4%，均符合标准加标回收率在不低于60%的水平。

表4 4-氨基偶氮苯皮革基质加标的回收率结果

序号	化合物	加标浓度 (mg/L)		
		2	5	20
1	4-氨基偶氮苯	69.5%	66.0%	71.4%

### 2.3.3 检出限

方法 GB/T 33392-2016 对 1g 皮革进行提取，并最终定容至 5mL 甲基叔丁基醚溶液中。计算的仪器检出限（1mg/L）可转换为方法检出限（5mg/kg，1 g 样品）。通过计算可知该目标物的方法检出限为 1mg/kg，检出限符合 GB/T 33392-2016 标准要求的 5mg/kg。

表5 4-氨基偶氮苯皮革检出限与标准限值信息表

序号	化合物	实测方法检出限	标准要求检出限
		(mg/kg)	(mg/kg)
1	4-氨基偶氮苯皮革	1	5

### 3 结论

本文依据标准GB/T 33392-2016《皮革和皮毛 化学试验 禁用偶氮染料中4-氨基偶氮苯的测定 气相色谱-质谱法》，采用禾信GC-MS1000分析了皮革中4-氨基偶氮苯残留量。实验结果：4-氨基偶氮苯的线性相关系数 $R^2$ 大于0.995；加标精密度RSD在3.92%-7.87%；皮革基质加标回收率在66.0%-71.4%范围，符合标准要求加标回收率水平（不低于60%）。目标物方法检出限为1mg/kg，符合GB/T 33392-2016标准要求的5mg/kg。上述结果表明禾信GC-MS1000具有优异的重现性和检测灵敏度，完全满足GB/T 33392-2016标准要求。

### 参考文献

- [1] 《皮革和皮毛 化学试验 禁用偶氮染料中 4-氨基偶氮苯的测定》（GB/T 33392-2016）