



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104897665 B

(45)授权公告日 2017.08.11

(21)申请号 201510316854.5

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.06.10

G01N 21/78(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 林朋飞

申请公布号 CN 104897665 A

(43)申请公布日 2015.09.09

(73)专利权人 山东出入境检验检疫局检验检疫
技术中心

地址 266002 山东省青岛市市南区瞿塘峡
路70号

(72)发明人 叶曦雯 牛增元 罗忻 彭燕
陈静 刘斐 孙立

(74)专利代理机构 青岛海昊知识产权事务所有
限公司 37201

代理人 王铎

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

染色纺织品中禁用偶氮染料的一步显色筛
查法

(57)摘要

本发明公开了一种染色纺织品中禁用偶氮染料的一步显色筛查法,包括如下步骤:(1)样品还原;(2)显色:在滤纸的同一位置,先滴加一滴显色剂,再滴加1-2滴叔丁基甲醚提取液显色;所述显色剂为质量体积比0.1%~10%的对二甲氨基苯甲醛和体积比10%~25%盐酸的乙醇溶液;(3)筛选判定:根据在显色剂上滴加样品溶液后是否发生明显颜色变化来判断结果:若样品溶液显色后未发生明显颜色变化,表示样品中不含有待检物或其浓度低于检测限,结果为阴性;若样品溶液显色后发生明显颜色变化,则表示样品中可能含有禁用偶氮染料,结果为阳性,需通过色谱仪器进行进一步确认。本发明简单、快捷,样品还原后直接显色测定,整个显色过程可在1min内完成。

1. 一种染色纺织品中禁用偶氮染料的一步显色筛查法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 样品还原:称取2.0g剪碎的有代表性样品于反应瓶中,加入16mL0.06mol/L, pH=6的柠檬酸盐缓冲溶液和3.0mL200mg/mL现配的连二亚硫酸钠溶液,将反应瓶密闭,用力振摇,使所有试样浸于液体中,置于 $70 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 水浴中保温30min,取出于2min内冷却到室温;加入0.5mL浓度为40%的NaOH水溶液,7g氯化钠,5mL叔丁基甲醚,用力振摇,静置分层,取上层叔丁基甲醚提取液;

(2) 显色:在滤纸的同一位置,先滴加一滴显色剂,再滴加1-2滴的叔丁基甲醚提取液显色;所述显色剂为对二甲氨基苯甲醛和盐酸的乙醇溶液,所述对二甲氨基苯甲醛对盐酸和乙醇的质量体积比为0.1%~10%,所述盐酸的乙醇溶液体积比为10%~25%;

(3) 筛选判定:根据在显色剂上滴加样品溶液后是否发生明显颜色变化来判断结果:若样品溶液显色后未发生明显颜色变化,表示样品中不含有待检物或其浓度低于检测限,结果为阴性;若样品溶液显色后发生明显颜色变化,则表示样品中可能含有禁用偶氮染料,结果为阳性,需通过色谱仪器进行进一步确认。

2. 根据权利要求1所述的一步显色筛查法,其特征在于所述的滤纸为慢速滤纸。

3. 根据权利要求1所述的一步显色筛查法,其特征在于所述显色剂的配方优选为对二甲氨基苯甲醛对盐酸和乙醇的质量体积比为1%,所述盐酸的乙醇溶液体积比为25%。

4. 根据权利要求1所述的一步显色筛查法,其特征在于当样品的叔丁基甲醚提取层有颜色,需在滤纸的空白位置单独滴加1-2滴叔丁基甲醚提取液做对照。

染色纺织品中禁用偶氮染料的一步显色筛查法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种染色纺织品中禁用偶氮染料的一步显色筛查方法,属于分析化学技术领域。

背景技术

[0002] 从世界上第一部有关消费品安全的法规:德国联邦政府于1992年4月10日颁布的《食品及日用消费品法》到欧盟于1997年通过的97/548/EC指令、以及我国的国家强制性标准GB 18401-2003《国家纺织品基本安全技术规范》,涉嫌致癌芳香胺的禁用偶氮染料检测一直是国际纺织品服装贸易中最重要、最基本的安全技术要求,同时也是全球广大消费者消费时的关注热点。

[0003] 到目前为止,国内外针对纺织品服装中禁用偶氮染料的测试出台了一系列成熟的检测方法。然而该类方法存在以下问题:

[0004] (1)现有的检测方法对仪器的依赖程度高

[0005] 目前,欧盟、德国、以及我国都相应制定的纺织物服装中禁用芳香胺的检测方法,主要是采用气相色谱、气-质联用、液相色谱或液-质联用等色谱的仪器分析方法。方法成熟、准确、灵敏度高。但是由于前处理过程复杂、检测过程需要配备精密仪器、检验周期较长、检验费用高,检测条件苛刻,对大型色谱仪器的依赖性强,对从业人员的技术水平有较高要求等原因,使这类方法在应用上还仅限于部分有条件的实验室。

[0006] (2)检测的样品量大

[0007] 我国是纺织品服装的出口大国,从近年来纺织品中禁用偶氮染料的检测情况来看,大量的检测需求对检测技术的高效、快捷提出了挑战。

[0008] (3)阳性样品检出率低

[0009] 随着我国纺织、印染、服装行业的环保安全意识逐渐增强,积极研发和使用环保型染料、助剂等,出口产品的质量和在国际市场的竞争力大大提高,禁用偶氮染料等有害物质的检出率逐渐降低。近年来,实际检测中纺织品禁用偶氮染料的检测率不足1%。

[0010] 针对上述问题,目前纺织品服装中禁用偶氮染料检测工作中也建立了一些不需要依赖大型色谱仪器的简单、快速、成本低廉的快速筛查方法。利用显色的原理快速筛查检测纺织品中禁用偶氮染料的方法近年来已见报道,如中国专利《一种用于纺织品中禁用偶氮染料检测的快速筛查检测方法》(专利号:200910192737.7)和《染色纺织品中禁用偶氮染料快速检测方法》(专利号:ZL 201110350255.7)以及叶曦雯等在分析化学发表的文章《基于重氮化-偶合显色反应的纺织品中禁用偶氮染料快速定性筛选方法》。该类方法根据芳香胺的结构特征,引入重氮化-偶合显色反应机理,利用显色法代替传统的色谱仪器分析,建立了染色纺织品中禁用偶氮染料快速筛选检测方法,在检测技术上实现了重大突破,是目前测定纺织品中禁用偶氮染料检测最为快速、有效的方法。

[0011] 然而,上述方法仍然存在一些缺陷和不足。一方面:方法的样品前处理除了偶氮染料的还原外,还需进行叔丁基甲醚和盐酸两步液液萃取,以实现芳香胺萃取和反应液脱色,

步骤仍很烦琐；另一方面：整个显色过程是芳香胺与酚类物质的重氮化-偶合反应过程，需用到4种试剂，多步显色，显色时间需要约15min。整个前处理的方法还不够简便，而且显色方法不够快捷、耗时长。

发明内容

[0012] 针对上述问题，本发明的目的是提供一种更快捷、更简便，而且灵敏度高的染色纺织品中禁用偶氮染料的一步显色筛查方法。

[0013] 本发明的试剂仅包括1种显色剂，配方如下：质量体积比0.1%-10%的对二甲氨基苯甲醛和体积比为10%~25%的盐酸的乙醇溶液。

[0014] 本发明的检测方法步骤如下：

[0015] (1) 样品的还原：纺织品样品参照 EN 14362-1-2012《纺织品 某些源于偶氮着色剂的芳香胺的测定方法 第一部分：经或不经萃取纤维判定是否使用了某些偶氮着色剂的方法》或技术内容等同的标准进行还原预处理。具体步骤为：称取2.0g剪碎的有代表性样品于反应瓶中，加入16mL柠檬酸盐缓冲溶液(0.06mol/L, pH=6)和3.0mL连二亚硫酸钠溶液(200mg/mL, 现用现配)，将反应瓶密闭，用力振摇，使所有试样浸于液体中，置于 $70 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 水浴中保温30min，取出于2min内冷却到室温。加入0.5mL NaOH溶液(40%水溶液)，7g氯化钠，5mL叔丁基甲醚，用力振摇，静置分层(若溶液乳浊不分层，可以离心)，取上层叔丁基甲醚提取液显色测定。

[0016] (2) 显色：在滤纸的同一位置，先滴加一滴显色剂，再滴加1-2滴的叔丁基甲醚提取液显色(样品提取溶液滴在显色剂上)；若样品的叔丁基甲醚提取层有颜色，则在滤纸的空白位置单独滴加1-2滴叔丁基甲醚提取液做对照。

[0017] (3) 筛选判定：根据在显色剂上滴加样品溶液后是否发生明显颜色变化来判断结果。

[0018] 阴性：样品溶液显色后未发生明显颜色变化，表示样品中不含有待检物或其浓度低于检测限。

[0019] 阳性：样品溶液显色后发生明显颜色变化，则表示样品中可能含有禁用偶氮染料，需通过色谱仪器进行进一步确认。

[0020] 其中，所述的滤纸为慢速滤纸。

[0021] 所述显色剂的配方优选为质量体积比为1%的对二甲氨基苯甲醛和体积比为25%盐酸的乙醇溶液。

[0022] 本发明的优点：本发明采用滤纸显色法快速筛查芳香胺，简单、快捷，样品还原后直接显色测定，无需液液萃取、无需浓缩、无需脱色；测定上无需任何仪器设备，仅使用一种显色剂，在滤纸上滴加显色，肉眼观查即可，整个显色过程可在1min内完成。针对当前纺织品禁用偶氮染料检测样品量大、阳性检出率低的现状，该筛查方法快速、准确、低成本，真正实现了纺织品禁用偶氮染料的快速筛查。由于无需设备投入，成本低，技术简单，易于掌握，使之既可用于纺织品检测机构的快速筛选又可用于生产企业的自检自控，具有广泛的应用前景。

附图说明

[0023] 图 1 已有显色法测定染色纺织品中禁用偶氮染料操作流程图中。

[0024] 图 2 本发明方法的流程图。

具体实施方式

[0025] 下面结合附图并通过具体实施例来进一步说明本发明。

[0026] 实施例1-29:29个实际布料样品的检测结果

[0027] 首先,显色剂配方:将1g N,N-二甲基-4-氨基苯甲醛加75mL乙醇溶解后,加入25mL盐酸,混匀后使用。

[0028] 其次,对收集到的仪器检测出含2-萘胺、对氯苯胺、邻甲苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、5-硝基-邻甲苯胺、2,4-二氨基甲苯、2,4-二氨基苯甲醚和4-氨基偶氮苯等8种禁用芳香胺,含量范围从5 mg/kg -557 mg/kg的29个布料样品,按照本发明的步骤进行测定,均显色,本方法检出率100%,无假阴性。具体步骤如下:

[0029] (1)样品的还原:称取2.0g剪碎的有代表性样品于反应瓶中,加入16mL柠檬酸盐缓冲溶液(0.06mol/L, pH=6)和3.0mL连二亚硫酸钠溶液(200mg/mL, 现用现配),将反应瓶密闭,用力振摇,使所有试样浸于液体中,置于70±2℃水浴中保温30min,取出于2min内冷却到室温。加入0.5mL NaOH溶液(40%水溶液),7g氯化钠,5mL叔丁基甲醚,用力振摇,静置分层(若溶液乳浊不分层,可以离心),取上层叔丁基甲醚提取液显色测定。

[0030] (2)显色:在慢速滤纸的同一位置,先滴加一滴显色剂,再滴加1-2滴的叔丁基甲醚提取液显色(样品提取溶液滴在显色剂上);若样品的叔丁基甲醚提取层有颜色,则在滤纸的空白位置单独滴加1-2滴叔丁基甲醚提取液做对照。

[0031] (3)筛选判定:根据在显色剂上滴加样品溶液后是否发生明显颜色变化来判断结果。

[0032] 阴性:样品溶液显色后未发生明显颜色变化,表示样品中不含有待检物或其浓度低于检测限。

[0033] 阳性:样品溶液显色后发生明显颜色变化,则表示样品中可能含有禁用偶氮染料,需通过色谱仪器进行进一步确认。

[0034] 29个实际布料样品的具体筛查结果如表1所示。

[0035] 表1 本发明方法对实际样品筛查结果

[0036]

序号	样品描述	检出芳香胺种类 (仪器测定)	检出芳香胺 含量(mg/kg) (仪器测定)	显色 结果	判定 结果
1	竹儿童内衣	2,4-二氨基甲苯	181	黄色	阳性
2	棉制针织童套装-上衣	2,4-二氨基甲苯	32	黄色	阳性
3	布样	4-氨基偶氮苯	184	黄色	阳性
4	布样	4-氨基偶氮苯	557	黄色	阳性
5	原白色棉布袋	2,4-二氨基甲苯	8	黄色	阳性
6	真蜡印花布	3,3'-二甲氧基联苯 胺 邻甲苯胺	196 487	黄色	阳性
7	全棉平纹印染用布	邻甲苯胺	299	黄色	阳性
8	梭织面料	3,3'-二甲氧基联苯 胺	149	黄色	阳性
9	女式背心	5-硝基-邻甲苯胺	12	黄色	阳性
10	印染布	2,4-二氨基甲苯	13	黄色	阳性
11	染色帆布	3,3'-二甲氧基联苯 胺	15	黄色	阳性
12	针织面料	对氯苯胺	11	黄色	阳性
13	酒红内裤面料	2-萘胺	122	黄色	阳性
14	针织布	2,4-二氨基苯甲醚	76	黄色	阳性
15	上衣	对氯苯胺	10	黄色	阳性
16	梭织面料	3,3'-二甲氧基联苯 胺	140	黄色	阳性
17	梭织面料	2,4-二氨基甲苯	13	黄色	阳性
18	梭织面料	2,4-二氨基甲苯	18	黄色	阳性
19	女式长裤	3,3'-二甲氧基联苯 胺	140	黄色	阳性
20	棉染色针织面料(黑白 彩条)	对氯苯胺	7	黄色	阳性
21	弹力棉女圆领套装	对氯苯胺	6	黄色	阳性
22	针织衫	4-氨基偶氮苯	53	黄色	阳性
23	牛仔长裤	4-氨基偶氮苯	13	黄色	阳性
24	格子英伦裙裤	4-氨基偶氮苯	90	黄色	阳性
25	外套	4-氨基偶氮苯	16	黄色	阳性
26	文胸	对氯苯胺 4-氨基偶氮苯	11 34	黄色	阳性
27	休闲针织衫	4-氨基偶氮苯	6	黄色	阳性
28	连衣裙	4-氨基偶氮苯	7	黄色	阳性
29	上衣	4-氨基偶氮苯	5	黄色	阳性

[0037] 本发明方法的检出限:

[0038] 为验证方法的检出限,将一定浓度的芳香胺标准溶液加入柠檬酸盐缓冲溶液和连二亚硫酸钠溶液还原后显色测定。以显色后,肉眼能观察出较为明显的颜色变化为依据,判

定该芳香胺的方法检出限。

[0039] 具体步骤为：分别移取1mL 15mg/L和1mL 30mg/L 24种致癌芳香胺和苯胺标准溶液加入16mL柠檬酸盐缓冲溶液和3.0mL连二亚硫酸钠溶液，将反应瓶密闭，用力振摇，置于70±2℃水浴中保温30min，取出于2min内冷却到室温。加入0.5mL NaOH溶液，7g氯化钠，5mL叔丁基甲醚，用力振摇，静置分层（若溶液乳浊不分层，可以离心）。

[0040] 使用慢速滤纸，选择在滤纸的同一位置，先滴加一滴显色剂，再滴加1-2滴叔丁基甲醚提取液，显色。

[0041] 方法对24种致癌芳香胺及苯胺的检出限可达7.5mg/kg-15mg/kg。目前，欧盟包括德国有关法规规定的禁用芳香胺为24个，在纺织品上检测最大限量为30mg/kg；Oeko-Tex标准100以及我国GB 18401规定禁用芳香胺为24个，在纺织品上检测最大限量为20mg/kg。本方法的检出限低于目前国内外法律法规规定的限量值。

[0042] 与已有纺织品禁用偶氮染料检测方法相比，本发明的优点：

[0043] 纺织品中禁用偶氮染料的检测通常分为两大步骤。第1步是样品前处理，将偶氮染料还原为芳香胺，并进行净化、浓缩。第2步是测定，测定提取的芳香胺含量。与现有的测定方法相比，本发明技术大大简化了两大步骤，实现了对染色纺织品中禁用偶氮染料的快速筛选。

[0044] (1)与现有的仪器测定方法对比

[0045] 国内外现有的有关纺织品中禁用偶氮染料检测标准，采用的是仪器检测的方法。第1步样品前处理一般采用还原、过柱分离、浓缩、定容等手段，第2步测定采用气相色谱仪、气相色谱-质谱联用仪或液相色谱仪等大型精密仪器分离、测定芳香胺。此类方法准确、可靠，但前处理复杂，需要配备精密仪器，检验周期较长、检验费用高，且需在配备专业技术人员的检测机构完成，条件苛刻。本发明技术仅需在滤纸上显色测定，依靠肉眼分辨，无需任何大型色谱仪器设备；前处理步骤仅需还原一步、无需浓缩、净化；整个实验操作简单、试剂用量少、成本低、时间快，一般的企业实验室也可独立操作。在试剂成本、仪器成本、实验耗时方面的具体比较如表2-表4所示。本方法所需试剂成本是现有仪器检测方法的3%；所需仪器成本是现有检测方法的0.6%；检测1个样品所需时间仅为现有检测方法的25%。

[0046] 表2 试剂成本对比

[0047]

试剂	GB/T 17592 EN 14362 §35 LMGB B82.02	快速显色方法 (本方法)
柠檬酸缓冲盐	√	√
保险粉	√	√
氢氧化钠	√	√
叔丁基甲醚	√	√
正己烷	√	
硅藻土提取柱	√	
标准品	√	
显色剂		√
滴管、枪头等易耗品	√	√
折合试剂总费用	57 元	1.8 元

[0048] 表3 仪器成本对比

[0049]

步骤	GB/T 17592 EN 14362 §35 LMGB B82.02	快速显色方法 (本方法)
水浴锅 (0.5 万/台)	√	√
旋转蒸发器 (10 万/台)	√	
质谱仪器 (70 万/台)	√	
折合仪器成本	80.5 万元	0.5 万元

[0050] 表4 实验耗时对比

[0051]

仪器	GB/T 17592 EN 14362 §35 LMGB B82.02	快速显色方法 (本方法)
还原	60	30
提取+净化	30	5
浓缩+定容	10	/
上机/显色	45	<1
平均 1 个样品总耗时	145 min	35min

[0052] (2) 与现有的快速筛查方法对比

[0053] 查阅相关文献,利用显色的原理快速筛查检测纺织品中禁用偶氮染料的方法已有报道,例如专利《一种用于纺织品中禁用偶氮染料检测的快速筛查检测方法》(专利号:200910192737.7);专利《染色纺织品中禁用偶氮染料快速检测方法》(专利号:ZL201110350255.7)。该类方法根据芳香胺的结构特征,引入重氮化-偶合显色反应机理,用显色法代替传统的色谱仪器分析,建立了染色纺织品中禁用偶氮染料快速筛选检测方法,在染色纺织品禁用偶氮染料检测技术上实现了重大突破,是目前测定纺织品中禁用偶氮染料检测最为快速、有效的方法。

[0054] 然而,在样品前处理方面:该类方法的样品前处理除了偶氮染料的还原外,还需进行叔丁基甲醚和盐酸两步液液萃取,以实现芳香胺萃取和反应液脱色;本方法样品还原后可直接进行显色测定,无需其他前处理步骤。在显色过程中:已有专利及文献方法,显色需用到4种试剂,多步显色,显色时间需要约15min。本发明显色仅需1种显色剂,再滤纸上一步显色,整个显色时间可在1min内完成。如图1、图2所示。

[0055] 综合比较,本发明的方法无论在样品前处理以及显色过程都大大优于已有的仪器以及显色测定方法。操作简单、试剂用量少、速度快、成本低。

[0056] 与已有类似显色法相比,本发明的显著差异:

[0057] 虽然已有文献报道了采用对二甲氨基苯甲醛为显色剂,比色测定尿素、胍、吡啶、色氨酸、联氨等,但本发明与之相比,具有显著性差异及更优异的效果。

[0058] ①滤纸显色效果明显优于比色管显色

[0059] 已有报道以对二甲氨基苯甲醛为显色剂测定目标物的文献,无一例外采用的比色管比色,分光光度计测定的方法。为对比滤纸显色与比色管显色的显著不同,实验分别采用滤纸和塑料离心管显色,其中滤纸显色的步骤为:使用慢速滤纸,选择在滤纸的同一位置,先滴加一滴显色剂,再滴加2滴30mg/L的芳香胺标准溶液,观察显色效果(本发明方法)。离心管显色步骤为:先滴加一滴显色剂,再滴加2滴30mg/L的芳香胺标准溶液,混匀。

[0060] 试验对比了12个芳香胺两种显色效果:与显色剂显色灵敏的4-氨基联苯、联苯胺、2-萘胺、4-氯苯胺等7个芳香胺两种显色方式均肉眼可辨别其颜色变化,而显色较不灵敏的4-氯邻甲苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺等5个芳香胺,滤纸显色法都能肉眼观察到明显的色圈生成,而离心管显色效果与空白难以区分,无法判别。滤纸显色的效果明显优于离心管中的显色。

[0061] 在离心管中显色,显色剂与目标物生成的有色物质溶解在有机溶剂中,浓度降低,显示的颜色浅,致使部分显色弱的芳香胺显色后无法肉眼辨别;滤纸显色法,有机溶剂挥发后,仅剩生成的有色物质,起到了一定的浓缩作用,颜色浓度深。同时,显色剂溶液本身呈黄色,因而空白溶液(1滴显色剂+2滴叔丁基甲醚),在离心管中也呈现一定的浅黄色,但滴在滤纸上则显示为无色。可见,采用滤纸法显色可以有效去除空白的颜色,同时利于有机溶剂的挥发起到一定的浓缩作用,便于颜色的辨别比较。这就使传统的比色管比色法无法辨别的颜色,利用滤纸显色法可清晰辨别,实现25种胺类物质的显色筛选。

[0062] ②滤纸显色试剂用量少

[0063] 纺织品禁用偶氮染料的检测前处理过程中,样品还原后采用5mL叔丁基甲醚萃取,然而由于与水相的混溶以及布料的吸收等原因,萃取后能提取使用的叔丁基甲醚仅为2-3mL,若采用分光光度法测定,仅比色皿就至少需要4mL的溶液,按照样品与显色剂2:1的体积比,样品量不够;本发明仅需1-2滴样品溶液,样品体积用量少,剩余样品可同时提供后期GC-MS定性定量确证使用。

[0064] ③简便快捷

[0065] 分光光度法测定过程中,需要用到分光光度计,比色管等仪器设备,而且一只比色管仅能用于一个样品的比色;本法仅需滤纸,滴管,凭肉眼辨别即可,而且,一张滤纸可同时进行多个样品的显色筛选,简便快捷、试剂耗材成本大大降低。

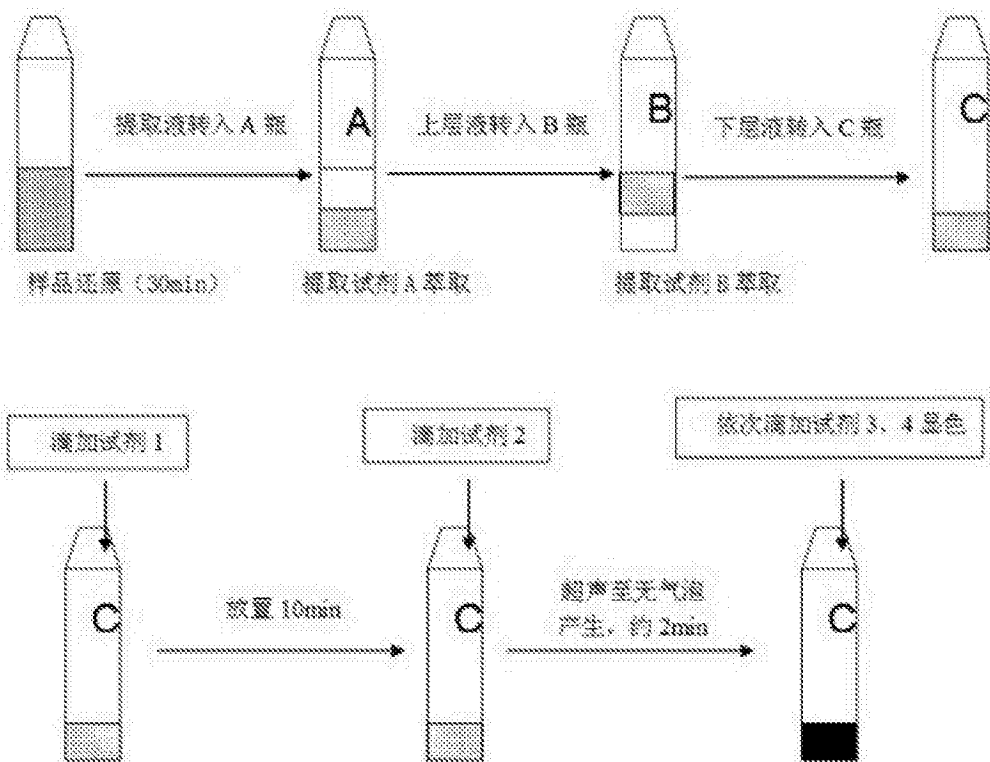


图1

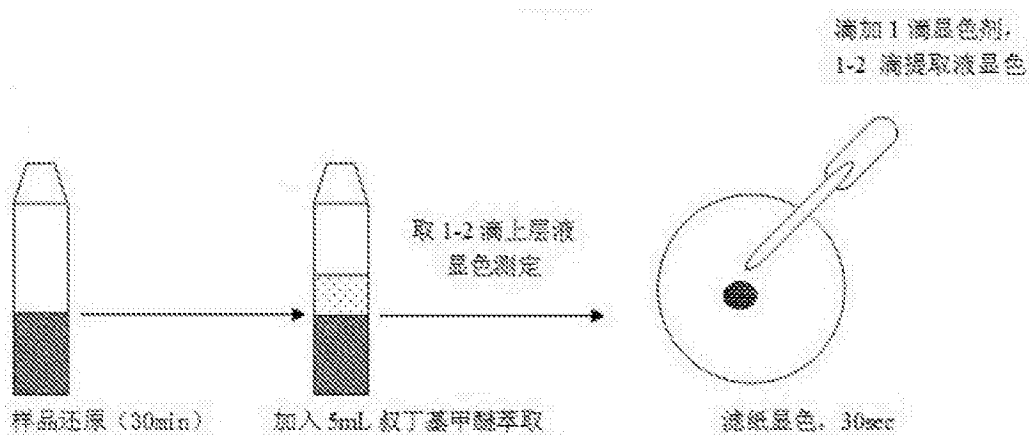


图2