

萃取溶液 pH 值对纺织品禁用偶氮染料回收率的影响

朱伟飞, 方方*, 李小兰

(广东省东莞市质量监督检测中心, 广东 东莞 523808)

摘要:为了提高纺织品禁用偶氮染料测定的效率、节省检测成本,改进了 GB/T 17592—2011《纺织品 禁用偶氮染料的测定》中的前处理方法,采用直接液液萃取的提取方法,研究了不同 pH 值条件下各禁用偶氮物质的回收率。结果表明:2,4-二氨基苯甲醚和 2,4-二氨基甲苯的回收率与萃取液的 pH 值成正比,其他物质则无明显差异,改进后的样品前处理时间缩短 30% 以上,回收率提高 300% 以上。

关键词:纺织品;禁用偶氮染料;pH 值;回收率

中图分类号:TS199

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2015)03-0070-03

偶氮染料是广泛应用于纺织品印染工艺的一类合成染料,是染料中形成基础颜色的物质,具有合成工艺简单、成本低廉、染色性能突出等优点,但有少数偶氮染料在化学反应过程中可能会产生某些致癌芳香胺物质,这种化合物若被人体吸收,经过一系列活化作用会使人体细胞的 DNA 发生结构与功能的变化,成为人体细胞癌病变的诱因^[1-7]。因此,国内外对偶氮染料的检测均要求严格,GB 18401—2010 中对偶氮染料的含量有具体的限定。目前国内对纺织品禁用偶氮染料的测定方法为 GB/T 17592—2011《纺织品 禁用偶氮染料的测定》,但该方法存在前处理耗时长、检测成本高的缺点。本文尝试对标准中前处理方法进行优化,以期能提高检测效率,降低检测成本。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:甲醇(色谱级);叔丁基甲醚、柠檬酸、连二亚硫酸钠、氢氧化钠(均为分析纯);三级水;柠檬酸缓冲溶液(0.06 mol/L, pH=6.0):取 12.526 g 柠檬酸和 6.320 g 氢氧化钠溶于水,定容至 1 000 ml;连二亚硫酸钠溶液:200 mg/ml 水溶液(现配现用);氢氧化钠 40%(w/w):取 40 g 氢氧化钠溶于 60 ml 水中;混合标液:300 mg/ml 24 种禁用偶氮染料标准加入混合内标溶液 10 mg/ml。

仪器:Agilent 7890/5975C 气相色谱-质谱联用仪

(GC-MS),SevenEasy 型 pH 计,DK-S24 型电热恒温振荡器,Hettich Univers 离心机,Band 移液枪,KH-500DB 型超声仪,Lab dance 型涡旋混合器。

1.2 试验原理

在柠檬酸盐缓冲溶液介质中,偶氮染料被连二亚硫酸钠还原分解,可能产生禁用芳香胺物质,在经过适当的液-液分配柱提取溶液中的芳香胺,采用配有质量选择检测器的气相色谱仪(GC/MSD)测定提取液中的芳香胺。

1.3 试验方法

标准试验方法:称取 1.0 g 样品置于反应器中,加入 17 ml 预热至 70 °C 的柠檬酸缓冲液,将反应器密闭,用力振摇,置于已恒温至 70 °C 的水浴中保温 30 min,使所有的试样充分润湿。打开反应器,加入 3 ml 连二亚硫酸钠溶液,立即密闭振摇,将反应器于 70 °C 水浴中保温 30 min,取出后 2 min 内冷却到室温。用玻璃棒挤压反应器中试样,将反应液全部倒入提取柱内,任其吸附 15 min,用 4×20 ml 乙醚分 4 次洗涤反应器中的试样,每次需混合乙醚和试样,将乙醚洗液倒入提取柱中,控制流速,收集乙醚提取液于圆底烧瓶中。将上述收集的盛有乙醚提取液的圆底烧瓶置于真空旋转蒸发器上,于 35 °C 左右的温度低真空下浓缩至近 1 ml,再用缓氮气流驱除乙醚溶液,使其浓缩至近干。准确移取 1.0 ml 甲醇加入浓缩至近干的圆底烧瓶中,混匀,静置^[8]。

改进的方法:分别准确称取 1.0 g 样品于 1~7 # 反应器中,加入 17 ml 预热至 70 °C 的柠檬酸缓冲液,加盖密封,于 70 °C 水浴加热 30 min。在反应器中分别加入 0.40 ml 含内标的混标溶液,再加入 3 ml 连二亚硫酸钠溶液,立即密闭振摇,再于 70 °C 加热 30 min,用

收稿日期:2015-04-10

作者简介:朱伟飞(1985-),男,广东梅州人,助理工程师,主要从事纺织服装产品的质量检测,E-mail:zwf@gddqt.com。

* 通信作者:方方(1980-),男,陕西洛南人,工程师,技术主管,主要从事纺织服装检测标准研究及新检测技术开发,E-mail:fangfang-work@163.com。

冷水快速冷却至室温,在1~7#反应器中分别加入0.00、0.15、0.24、0.30、0.50和0.60 ml氢氧化钠40%(w/w),再分别加入2.0 ml叔丁基甲醚于涡旋振荡器振荡5 min,于超声仪中超声25 min后取出于离心机中离心分层,取上清液于进样瓶中供GC-MS进样分析;将反应器中的残渣过滤后分别测定1~7#反应器残留液的pH值。

1.4 GC-MS的测定条件

毛细管色谱柱:DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度:240 ℃;柱温:60 ℃保持1 min后以12 ℃/min的速率升温到210 ℃,再以15 ℃/min的速率升温到230 ℃,再以3 ℃/min升温到250 ℃,最后以25 ℃/min升温到28 ℃;传输线温度:270 ℃;质量扫描范围:35~350 amu;进样方式:不分流进样;载气:氦气(≥99.999%),流量为1.0 ml/min;进样量:1.0 μl;离子化方式:EI;轰击电压:70 eV。

2 结果与分析

回收率的高低直接影响检测结果的准确性,而缓冲溶液的pH值直接影响萃取溶液的pH值,对反应器中的中性萃取液依次进行加碱调试,使得试验中1~7#反应器萃取液的pH值依次为6.3、7.4、8.1、9.0、10.5、11.0和12.3,按照改进后的试验方法对21种禁用可分解芳香胺进行回收率测试,测试结果如表1所示。

从表1可看出,当pH值由6.3上升到12.3时,2,4-二氨基苯甲醚的回收率由9%上升到44%,回收率提高了390%,而2,4-二氨基甲苯的回收率从15%上升到70%,回收率提高了370%,这两种物质的回收率与pH值成正比;其他19种禁用芳香胺的回收率几乎不受pH值变化的影响。

根据GB/T 17592-2011《纺织品禁用偶氮染料的测定》中对可分解致癌芳香胺物质含量的检测限,当回收率低于测定低限时,试验结果为“未检出”可分解致癌芳香胺物质,因此提高回收率是防止漏检的可靠方法。适当提高萃取液的pH值可以满足21种偶氮物质有较高的回收率,既能保证检测结果的准确性,更能真实反映样品中禁用偶氮染料的量,避免漏检误检。从标准试验方法和改进的试验方法效率来看,采用标准方法样品前处理大约需时间为140 min,乙醚用量为80 ml,且需要消耗硅藻土提取柱;而改进后的试验方法样品前处理则需要约90 min,乙醚用量仅为2 ml,

避免了硅藻土提取柱的消耗,检测效率和试剂消耗优势明显。

表1 不同pH值条件下禁用可分解芳香胺的回收率

| 芳香胺名称 | 萃取溶液中不同pH值的回收率/% | | | | | | |
|-----------------------|------------------|----|----|----|----|----|----|
| | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# |
| 4-氨基联苯 | 84 | 89 | 83 | 84 | 85 | 82 | 85 |
| 联苯胺 | 90 | 93 | 96 | 93 | 95 | 97 | 95 |
| 4-氯邻甲苯胺 | 85 | 86 | 83 | 84 | 82 | 84 | 86 |
| 对氯苯胺 | 95 | 93 | 96 | 97 | 91 | 98 | 97 |
| 2,4-二氨基苯甲醚 | 9 | 14 | 24 | 39 | 42 | 45 | 44 |
| 2,4-二氨基甲苯 | 15 | 19 | 34 | 63 | 60 | 72 | 70 |
| 3,3'-二氯联苯胺 | 94 | 97 | 94 | 95 | 94 | 94 | 90 |
| 3,3'-二甲氧基联苯胺 | 95 | 93 | 96 | 94 | 93 | 96 | 93 |
| 3,3'-二甲基联苯胺 | 94 | 95 | 92 | 95 | 96 | 98 | 94 |
| 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 | 85 | 80 | 84 | 81 | 88 | 90 | 87 |
| 2-甲氧基-5-甲基苯胺 | 83 | 86 | 80 | 84 | 90 | 93 | 90 |
| 4,4'-亚甲基二-(2-联苯胺) | 84 | 88 | 83 | 81 | 85 | 86 | 84 |
| 4,4'-二氨基二苯硫醚 | 83 | 79 | 84 | 86 | 83 | 80 | 85 |
| 4,4'-二氨基二苯醚 | 80 | 79 | 77 | 73 | 78 | 80 | 76 |
| 邻甲苯胺 | 90 | 86 | 89 | 86 | 85 | 89 | 91 |
| 4,4'-二氨基二苯甲烷 | 93 | 96 | 98 | 94 | 91 | 92 | 95 |
| 2,4,5-三甲基苯胺 | 89 | 93 | 90 | 91 | 93 | 94 | 90 |
| 邻氨基苯甲醚 | 80 | 83 | 85 | 86 | 89 | 85 | 90 |
| 2,4-二氨基甲苯 | 90 | 91 | 92 | 93 | 91 | 90 | 89 |
| 2,6-二氨基甲苯 | 89 | 86 | 90 | 91 | 89 | 91 | 90 |
| 2-萘胺 | 83 | 86 | 89 | 85 | 88 | 85 | 88 |

3 结论

采用液液萃取测试纺织品中禁用偶氮染料时,适当提高萃取液的pH值可有效提高禁用偶氮物质的回收率,改进后的试验方法检测结果满足GB/T 17592-2011《纺织品 禁用偶氮染料的测定》的要求,有利于对批量样品进行定性筛选,大幅缩短检验时间,且检验过程中减少了叔丁基甲醚的用量,避免使用硅藻土柱,对节约成本和保护环境有一定积极作用。

参考文献:

- [1] 沈 幸,王田田,杨 静,等.纺织产品禁用偶氮染料检测中芳香胺回收率研究[J].江苏纺织,2011,(8):42-44.
- [2] 张孟洋.禁用偶氮染料产品中致癌芳香胺回收率的影响因素[J].中国纤检,2014,(6):86-88.
- [3] 顾 伟,秦 鑫,张卫卫,等.牛仔布中邻甲苯胺假阳性的鉴别[J].纺织科技进展,2013,(6):56-57.
- [4] 韩 军,杨 萌,白子竹,等.致癌芳香胺同分异构体鉴别方法研究[J].中国纤检,2014,(2):73-75.
- [5] 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.
- [6] 时 连,姜文良,林 斌,等.纺织品中禁用偶氮染料的测定[J].纺织科技进展,2009,(3):60-61.

[7] 丁友超,曹锡忠,吴丽娜,等.高效液相色谱-电喷雾串联质谱法快速分离鉴定纺织品中的9种致癌染料[J].色谱,

2008,26(5):603-609.

[8] GB/T 17592-2011,纺织品禁用偶氮染料的测定[S].

The Influences of pH Value of the Extract Solution on the Banned Azo Dyes Recovery

ZHU Wei-fei, FANG Fang*, LI Xiao-lan

(Guangdong Dongguan Quality Supervision Testing Center, Dongguan 523808, China)

Abstract: In order to improve the efficiency of the textiles banned azo dyes determination and save test cost, GB/T 17592-2011 textiles-determination of the banned azo dyes pretreatment method was improved using the method of direct liquid extraction. The different pH values were studied under different conditions of azo material recovery rate. The results showed that the recovery rate of 2,4-diamino-anisole and 2,4-diaminotoluene were proportional to the pH value of extraction solution, but there were no significant differences in other materials. The preparation time of improved sample was shortened more than 30%, and the recovery rate increased more than 300%.

Key words: textile; banned azoic dyes; pH value; recovery rate

再生纤维产业化利国利民 变废为宝呼唤国家意志

刚刚闭幕的“两会”上公布的《政府工作报告》为我国制造业的发展指明了方向,其中坚持绿色发展这几个字在环境问题广受关注的今天格外显眼。然而,近日一次“旧衣零抛弃”活动的举办,让人们改变了想法,从小事做起,打造绿色产业并不遥远。

中国资源综合利用协会的数据显示,每年国人扔掉的衣服大约有2600万t,多被按垃圾处理,进行掩埋、焚烧。希望唤醒人们的慈善和环保意识,把不穿的衣服捐出来,由专业机构进行分拣,好的衣物二次利用,送给有需要的人,而大部分不适于再穿着的纺织品则用来制造再生纤维。

要彻底解决废旧纺织品的污染问题,关键在于垃圾降解、资源再生,在未来让再生纤维成为纺织工业中的常态需求品,符合资源循环利用的要求。如果我国废旧纺织品全部得到回收利用,每年可提供的化学纤维和天然纤维,可节约原油2400万t,相当于半个大庆油田的产量,还能减少8000万t的二氧化碳排放,节约近1/3的棉花种植面积。

从产业角度看,如果旧衣物循环再利用生成再生纤维,能够缓解我国原料资源不足的问题。中国纺织工业联合会副秘书长、环资委常务副主任孙淮滨对此表示:“由于资源短缺,我国每年需要进口大量棉花、羊毛、合成纤维生产用的石化原料,中国已成为全球纺织原料进口大国。如果将废旧纺织品进行高值化再利用,形成‘资源—产品—消费—再生资源’闭合循环经

济模式,则可大大减低我国纺织原料的进口依存度。”美、日和欧洲地区等发达国家早就开始对废旧织物回收再利用制定相关法律法规和战略目标,政府的积极支持极大地推动了废旧纺织品的回收及再利用工作的开展。

然而,在我国废旧纺织品综合再利用还没有真正形成产业化,绝大部分废旧纺织品没有得到综合利用。除了从事废旧纺织品回收利用的企业规模小且分散,行业存在安全隐患和无序竞争等现象,同时国家缺乏相应的政策和法律法规。其次,废旧纺织品形成再生资源的生产成本较高,孙淮滨副主任介绍说“再生纤维的生产成本是原生纤维的1.8倍,江苏省健康医用敷料有限公司利用纯棉废旧纺织品再生纱制成坯布用于医用敷料;帝人和富润也已经生成出符合标准的可用于纺织品生产的再生纤维。”

南京中织优新纺织科技有限公司致力于纺织品资源循环利用的资源整合、技术研发、产品生产和销售,董事长赵立奎介绍说:“成本高的根本原因还是产业链和产业规模没有形成。另外,社会对再生纤维的认知度低,需要对公众加强相关知识的普及。”

在日本和欧美,大部分消费者已经将利用再生资源视为一种生活方式;我国废旧纺织品再利用发展滞缓、普及度低。要想将废旧纺织品形成市场化,政府政策的积极扶持、企业的规范化和规模化发展,以及消费者的支持,一个都不能少。

(来源:中国纺织报)