

淺談「特定偶氮色料含量之檢測」- 以有色口罩為例

李昆達／標準檢驗局臺南分局技佐
王凱慧／標準檢驗局臺南分局技士
賴韋學／標準檢驗局臺南分局技士
吳明鍵／標準檢驗局臺南分局技士

一、前言

受到COVID-19疫情影響，在疫苗尚未開發及全面施打前，各國政府一再宣導「戴口罩」以作為防疫手段，台灣也因全民配合戴口罩，疫情得以控制，成為全球防疫之優等生；此外，台灣也因口罩國家隊的成立，而成為口罩生產大國。各種顏色的口罩及印有各式各樣圖案之口罩紛紛出現，琳瑯滿目，成為時尚流行品。這些口罩的顏色及圖案，有以印刷方式、染色方式及以「色母粒」添加於人造纖維再紡織而成，在顏色部分，因可能含有特定偶氮色料，造成民眾對口罩安全上的疑慮。

偶氮色料是一種帶有偶氮基（-N=N-）的染料，通常會帶有芳香基結構，廣泛應用於天然纖維、合成纖維以及塑料和橡膠的染色、印花或塗層，目前偶氮色料約有上千種，並非全部限制使

用，其中約有100多種，會還原而釋出致癌的芳香胺（aromatic amines）化合物（約22種）。因此國家標準CNS 16113-1「紡織品-偶氮色料衍生特定芳香胺的測定法-第1部：纖維經萃取與不經萃取偵測使用之特定偶氮色料」及歐盟REACH法規，均限制紡織品及皮革中偶氮色料之使用，其限制範圍為會還原釋出22種特定芳香胺者，該等特定芳香胺之限制值要求為30 mg/Kg。

前揭法規及標準因僅限制會還原釋出22種特定芳香胺之偶氮染料，所以各種檢驗方法實際上是檢測該22種特定芳香胺含量，現行國家標準CNS16113-1係依據ISO 14362-1制定，取代原有CNS 15205-1及CNS15205-2國家標準，適用於所有有色紡織品檢驗；在定量方面CNS16113-1以層析法進行分析，可選用之層析法包括薄層層析（TLC）、高效率薄層層析（HPTLC）、高效液相層析

/二極體陣列偵檢器 (HPLC/DAD)、高效液相層析/質譜儀 (HPLC/MS)、氣相層析/質譜儀 (GC/MS) 及毛細管電泳儀/二極體陣列偵檢器 (CE/DAD) 等。如果由其中1種層析法檢出芳香胺，須再使用另1種以上方法進行確認，至於其他採樣、偽陽性、回收率……等細節則不在此贅敘。

二、實驗

本次測試樣品為市售一般非醫用口罩，內層與皮膚接觸，中層為靜電層，依CNS 16113-1規定，若為白色則無須檢測；外層有各種材質，顏色及圖案，形成方式有印刷方式、染色方式及以「色母粒」添加於人造纖維再紡織而成者。

本次芳香胺的測定與定量係依據CNS 16113-1檢測，先以沸騰二甲苯萃取分散染料，萃取液再經還原反應後，釋出之芳香胺經處理，以層析法進行芳香胺之測定；至於非分散染料或無法將染料萃取之紡織品，則直接以織品試樣進行還原反應後，釋出之芳香胺經處理以層析法進行芳香胺之測定；本實驗所採用之層析儀為氣相層析/質譜儀 (GC/MS)。

(一) 氣相層析法/質譜儀 (GC/MS)

1. 儀器：氣相層析法/質譜儀 (SCION TQ)，BRUCKER。

2. 氣相層析儀設定參數

本次檢測採用氣相層析管柱 (Column) 為DB-5MS，調整氣相層析儀設定參數得到優化後之氣相層析儀參數設定如下，

Injector Temperature = 260 °C

HOLD : 20 min

Injection Volumn = 1 μL

Injection Type = S/SL

Column flow : 1.2 ml/min

Carrier gas : He

分流比 (split ratio) 設定如表1所示：

表1 氣相層析儀進樣口分流比(split ratio)參數設定一覽表

Time(min)	split state	split ratio
initial	off	off
1.00	on	50
3.00	on	20

氣相層析儀管柱烘箱溫度設定如表2所示：

表2 氣相層析儀管柱烘箱(Column Oven)溫度參數設定一覽表

Temp. (°C)	Rate (°C/min)	Hold (min)	Total (min)
50		1.00	1.00
280	10.00	2.00	26.00
310	10.00	0.00	29.00

3. 質譜儀 (MS) 設定參數

本次試驗採用之偵檢器為四極柱質譜儀 (Ion Source Temp.=270 °C ; EI , 70 Ev , 80 μ A ; Transfer Line Temp.= 290 °C) , 可執行全掃描 (full scan) 及選

擇離子 (SIM) 2種模式, 以選擇離子 (SIM) 模式定量, 全掃描模式用以定性確認, 選擇離子模式 (SIM) 設定如表3所示。

表3 目標芳香胺化合物選擇離子模式 (SIM) 參數設定一覽表

分析物	滯留時間 (R.T.min)	特徵離子 (m/z)
苯胺	5.29	66 ; 92
對-胺基聯苯	15.67	169 ; 115
聯苯胺	19.36	184 ; 92
對-氯-鄰-甲苯胺	10.07	77 ; 106 ; 141
2-萘胺	13.40	115 ; 143
鄰-胺基偶氮甲苯	20.61	134 ; 106 ; 225
5-硝基-鄰-甲苯胺	13.92	152 ; 106 ; 77
4-氯苯胺	8.69	65 ; 92 ; 127
2,4-二氨基苯甲迷	12.37	95 ; 123 ; 138
4,4'-二胺基二苯甲烷	19.43	198 ; 182 ; 106
二氯聯苯胺	22.33	252 ; 254
二甲氧基聯苯胺	22.39	244 ; 201 ; 179
鄰-二甲基聯苯胺	21.11	212 ; 196
3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯甲烷	20.90	226 ; 211 ; 120
2-甲氧基-5-甲基苯胺	9.71	94 ; 122 ; 137
4,4'-亞甲雙(2-氯苯胺)	22.38	231 ; 266 ; 195
4,4'-二胺基二苯醚	19.27	108 ; 200 ; 171
4,4'-硫二苯胺	21.60	216 ; 184 ; 80
鄰-甲苯胺	6.73	107 ; 77
2,4-甲苯二胺	11.22	94 ; 122
2,4,5-三甲基苯胺	9.96	120 ; 135
鄰-甲氧基苯胺	8.29	80 ; 108 ; 123
4-胺基偶氮苯	18.98	65 ; 92 ; 120 ; 197
2,4,5-三氯苯胺(IS)	13.17	195 ; 124 ; 197

(二) 檢測結果之定量計算

在定量方面，採用選擇離子（selected ion monitoring, SIM）模式，以2,4,5-三氯苯胺為內標，配製2.0~5.0 mg/L之5點檢量線，相關係數 R^2 需大於0.99，利用檢量線求得試樣溶液中芳香胺濃度（ ρ_S ），再計算得試樣中芳香胺質量分率（ w ），以mg/kg表示。

$$w = \frac{\rho_S \times V}{m_E}$$

式中， V ：試樣溶液之最終體積（mL）； m_E ：試樣之取樣重量。

(三) 檢測結果之定性判定

因本項檢測係以選擇離子（SIM）模式定量，當出現檢出值時，可以用全掃描模式（full scan）作定性確認，即比較標準品與樣品之全掃描模式（full scan）層析峰，判斷滯留時間是否相同，如圖1上半部；再檢視該層析峰之標準品與樣品之離子碎斷片是否一致，如圖1下半部。

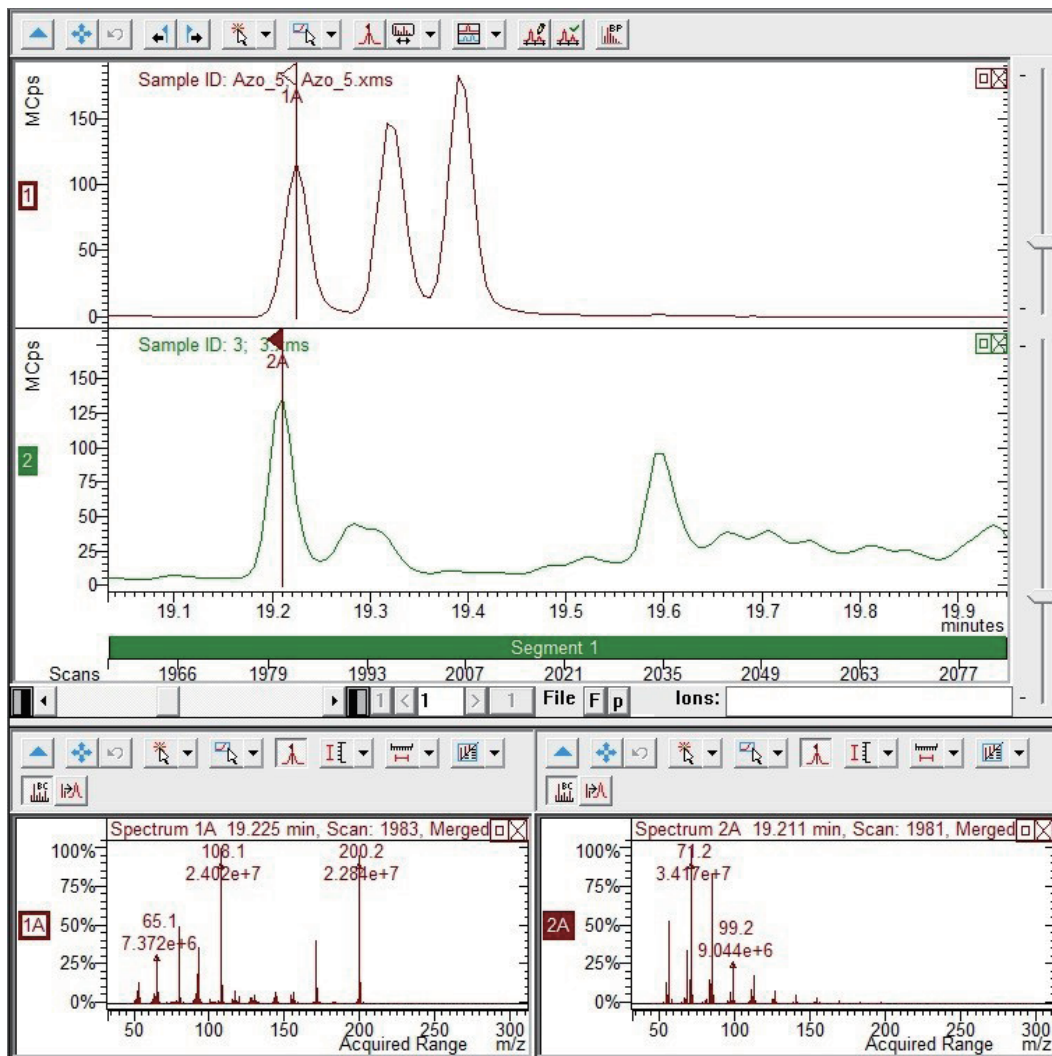


圖1 標準品與樣品full scan層析峰之比較判定圖

三、結果與討論

本次市購樣品為有色非醫用口罩，從外觀判定，這些口罩顏色及圖案，有以印刷方式、染色方式及以「色母粒」添加於人造纖維再紡織而成者。檢驗依據為CNS16113-1。

(一) 二甲苯萃取步驟

1. 聚丙烯（PP）材質熔化的問題

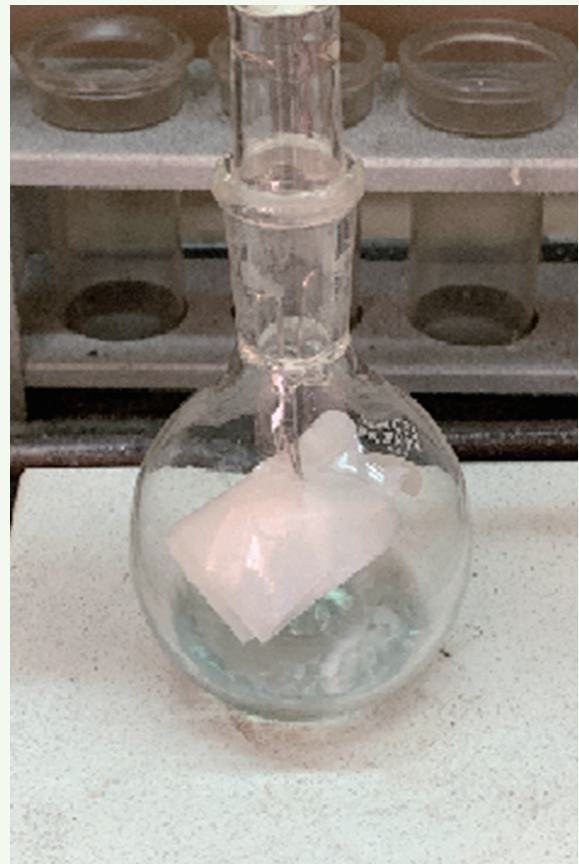
以沸騰二甲苯進行分散染料萃取時，依據CNS 16113-1第9.1節會遭遇2種情形：即完全脫色與不完全脫色（含不

脫色），而此2種情形會有不同處理程序，本次市購口罩有不少試樣屬聚丙烯（PP）材質，在萃取過程會熔化，造成無法判定是否為分散染料，二甲苯萃取情形如圖2所示。

聚丙烯（PP）材質樣品以沸騰二甲苯萃取時，雖然熔化但色料並未溶於二甲苯溶液，此現象以濾紙過濾可以觀察得到，如果濾液為透明無色，即可判定為非分散染料，若濾液有顏色即非為分散染料或顏料，如圖3所示。



(a) 熔化



(b) 完全脫色

圖2 以沸騰二甲苯萃取試樣熔化與不熔化比較圖



圖3 以沸騰二甲苯萃取後經趁熱過濾情形圖

由於聚丙烯（PP）材質樣品以沸騰二甲苯萃取時有熔化現象，造成分散染料判定困擾，建議如材質有熔化現象，可於二甲苯萃取後，再增加過濾步驟，濾餘物以少量二甲苯淋洗，以方便判斷，

再依CNS 16113-1第9.1節及第9.2節處理，如圖4紅色虛線所示。

2. 市售口罩萃取結果

對於7件市售口罩樣品，依圖3流程進行處理，發現編號3樣品經濾紙過濾後，濾液為透明無色，顯示樣品編號3色料為顏料或非分散染料，如圖5所示。



圖5 市購樣品經萃取及過濾後濾液圖

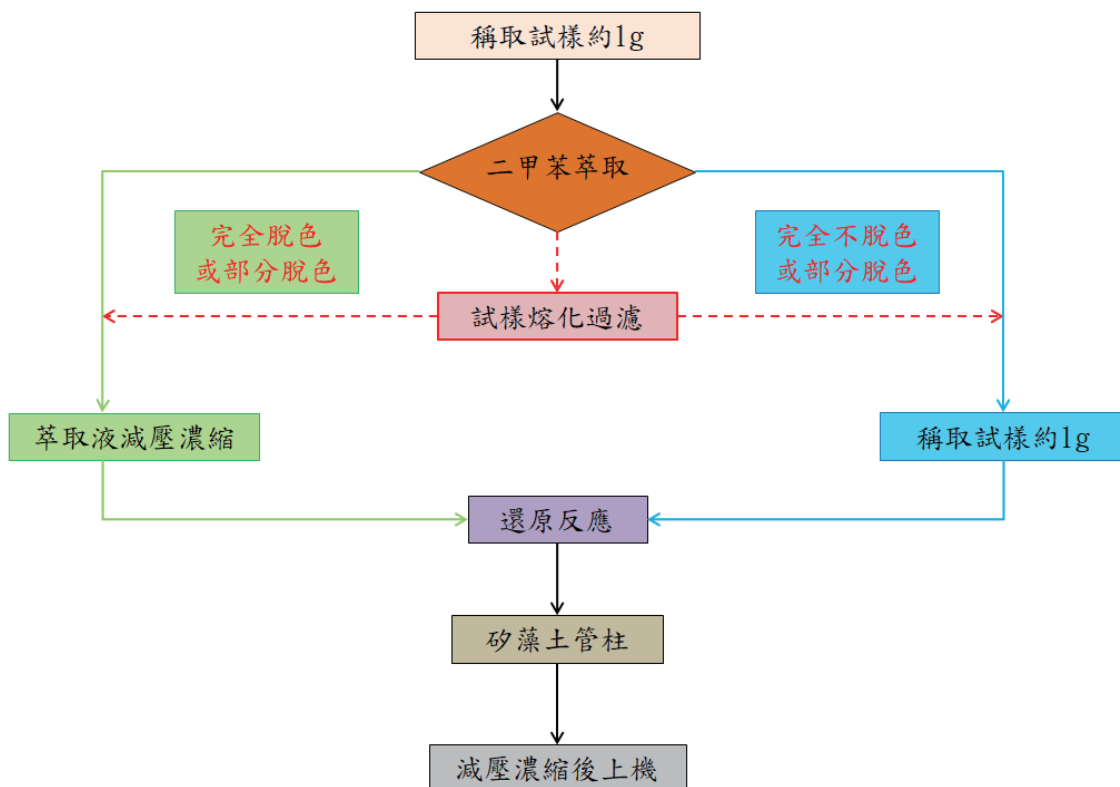


圖4 有色口罩檢測流程圖

表4 依據CNS 16113-1對樣品1~7之檢測結果一覽表

編號	項次	二甲苯 萃取情形	萃取過程 退色情形	CNS 16113-1 檢測步驟	結果
樣品1		熔化	不完全退色	第9.1節及第9.2節	符合
樣品2		完全脫色	完全退色	第9.1節	符合
樣品3		熔化	完全不退色	第9.2節	符合
樣品4		熔化	不完全退色	第9.1節及第9.2節	符合
樣品5		熔化	不完全退色	第9.1節及第9.2節	符合
樣品6		完全脫色	完全退色	第9.1節	符合
樣品7		熔化	不完全退色	第9.1節及第9.2節	符合

(二) 定性判定與定量結果

7件市售口罩經CNS 16113-1檢測及判定，萃取過程、分散染料判定及檢測步驟之選擇，彙整如表4所示。

四、結語

並非所有偶氮色料均有安全上的疑慮，僅有會因還原反應、釋出芳香胺化合物之色料（特定偶氮染料）才会有致癌危險，因此不論是歐盟或我國，均僅限制會因還原反應釋出芳香胺化合物之偶氮色料者（特定偶氮染料）。在檢測上，聚丙烯（PP）材質之「有色口罩」若依據CNS 16113-1以沸騰二甲苯萃取時，有熔化現象，形成分散染料判定問題。故建議如材質有熔化現象，可於二

甲苯萃取後，再增加過濾步驟，濾餘物以少量二甲苯淋洗，以方便判斷。多數「有色口罩」以印刷方式、染色方式及以「色母粒」添加於人造纖維再紡織而成者，經檢測並未發現含有「特定偶氮染料」。

五、參考文獻

1. CNS 16113-1:2019，紡織品-偶氮色料衍生特定芳香胺的測定法-第1部：纖維經萃取與不經萃取偵測使用之特定偶氮色料，經濟部標準檢驗局。
2. CNS 2339-2:2013，纖維混用率試驗法-第2部：纖維混用率，經濟部標準檢驗局。