

工作简报

超高效液相色谱-串联质谱法 测定纺织品中致癌性染料

吕 刚, 冯智劫, 曹丽静, 张 彬, 张占明

(天津出入境检验检疫局, 天津 300201)

摘 要: 分别采用快速溶剂萃取法(ASE)和汗渍模拟液萃取法(SSE)萃取纺织品中 11 种致癌性染料,采用超高效液相色谱-串联质谱法测定萃取液中其含量。在色谱分离中选用 Hypersil Gold 色谱柱,并用 pH 7.5 的磷酸二氢四丁基铵和乙腈按不同比例混合的流动相进行梯度淋洗。质谱测定中采用电喷雾正离子和负离子模式离子化、多反应监测模式测定 11 种致癌性染料,外标法定量。11 种致癌性染料在 $1.0 \sim 1\,000\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 内呈线性,检出限($3S/N$)在 $0.5 \sim 30.0\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。快速溶剂萃取法处理所得 11 种致癌性染料的回收率在 $9.12\% \sim 102.4\%$ 之间,而汗渍模拟液法所得的回收率在 $0.72\% \sim 2.18\%$ 之间。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 纺织品; 致癌性染料

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2011)11-1310-03

UHPLC-MS/MS Determination of Carcinogenic Dyestuffs in Textiles

LÜ Gang, FENG Zhi-jie, CAO Li-jing, ZHANG Bin, ZHANG Zhan-ming

(Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300201, China)

Abstract: Samples of textile were treated by the accelerated solvent extraction (ASE) and sweat simulant extraction (SSE), to separate 11 carcinogenic dyestuffs and their contents in the extract were determined by UHPLC-MS/MS. For separation of the dyestuffs, Hypersil Gold chromatographic column was used as stationary phase, and mixtures of tetrabutyl ammonium dihydrogen phosphate solution of pH 7.5 and acetonitrile in different ratios were used as mobile phase in the gradient elution. The ionization modes of ESI^+ and ESI^- with MRM mode of detection were adopted in MS/MS determination, with quantification by external standard method. Linearity ranges of the 11 dyestuffs were kept same from 1.0 to $1\,000\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ with detection limits ($3S/N$) in the range of $0.5 \sim 30.0\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Values of recovery of the 11 dyestuffs were in the range of $9.12\% \sim 102.4\%$ obtained by ASE and in the range of $0.72\% \sim 2.18\%$ obtained by SSE.

Keywords: UHPLC-MS/MS; Textiles; Carcinogenic dyestuffs

欧盟于 2002 年发布了 2002/371/EC 指令^[1], 公布 9 种致癌性染料,即酸性红 26、碱性红 9(品红)、碱性紫 14、直接黑 38、直接蓝 6、直接红 28、分散蓝 1、分散橙 11 和 C.I. 分散黄 3。这些染料由于未经还原或其他反应,与人体长期接触就会引起癌

变。此外,酸性紫 49 和碱性黄 1 也被证实对人体有致癌性^[2]。国外的纺织品采购商已陆续将纺织品中是否含有致癌染料作为验收的指标之一。

目前,致癌性染料的测定方法主要是液相色谱法^[3-5],用二极管阵列检测器进行检测。该方法的回收率较低,无法解决致癌性染料共流出的问题,同时方法对于染料标准品纯度的要求也比较高。本工作采用快速溶剂萃取法(ASE)和汗渍模拟液萃取法(SSE)萃取纺织品中的致癌性染料,应用超高效液

收稿日期: 2011-04-07

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局计划项目(2008IK182)

作者简介: 吕 刚(1976—),男,辽宁辽阳人,高级工程师,博士,主要从事消费品中有害物质检测与安全评价。

相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)进行定性、定量分析,测定结果能满足欧盟法规和国内相关标准对纺织品中致癌性染料的测试要求。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Accela/TSQ Quantum Access 液相色谱-质谱/质谱联用仪;FastPSE 快速溶剂萃取仪;R 215 旋转蒸发仪;Organomation 氮吹仪。

11 种致癌性染料标准储备溶液:分别称取工业级酸性红 26、碱性红 9(品红)、碱性紫 14、直接黑 38、直接蓝 6、直接红 28、分散蓝 1、分散橙 11、分散黄 3、酸性紫 49、碱性黄 1,用甲醇配制 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 单标准储备溶液。再分组用甲醇配制 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液。

甲醇、乙腈为色谱纯;其他试剂均为分析纯。

1.2 色谱-质谱条件

1.2.1 色谱条件

Hypersil Gold 色谱柱($2.1 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, $1.9 \mu\text{m}$),柱温为室温,进样体积 $20 \mu\text{L}$;流动相:A 为 pH 7.5 的 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸二氢四丁基铵溶液,B 为乙腈;流量 $200 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$;梯度洗脱程序:0~1 min 时,A 为 5%;1~5 min 时,A 线性增加至 80%;5~8.5 min 时,A 线性降至 5%。

1.2.2 质谱条件

电喷雾电离源(ESI),负离子模式,喷雾电压为 3 000 V,鞘气压力为 206.85 kPa,辅气压力为 68.95 kPa;正离子模式,喷雾电压为 4 500 V,鞘气压力为 137.9 kPa,辅气压力为 68.95 kPa。毛细管温度为 300°C ,多反应离子监测方式(MRM);扫描范围 50~499 amu。定量分析时,各组分选择离子参数见表 1。

1.3 试验方法

1.3.1 快速溶剂萃取

从市售的纺织样品中取有代表性的试样 5 g,剪碎至 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 以下,将试样转移至 33 mL 的不锈钢快速溶剂萃取池,用甲醇为萃取溶剂,控制系统压力为 8 MPa,在 100°C 下加热 5 min,萃取 3 min,用甲醇冲洗至 60%萃取池体积,吹扫 120 s,重复萃取 2 次,萃取液冷却至室温后,旋转蒸发仪浓缩溶液至 10 mL,氮吹至 2 mL,过 $0.45 \mu\text{m}$ 聚四氟乙烯薄膜过滤头,将萃取液注射至小样品瓶中。

1.3.2 汗渍模拟液萃取

称取 L-组氨酸盐酸盐一水合物 0.5 g,氯化钠

表 1 选择离子参数

Tab. 1 Parameters of selected ions

组分	质荷比 m/z			离子化方式
	母离子	子离子	碎片离子母离子	
酸性红 26	217	116	40	—
酸性紫 49	710	170.0	61	—
直接黑 38	736	250	60	—
直接红 28	325	184.1	59	—
直接蓝 6	210	195.1	140	—
分散蓝 1	269	107	31	+
分散橙 11	238	160	20	+
分散黄 3	270	107	28	+
碱性紫 14	302	195	31	+
碱性黄 1	283	161	29	+
碱性红 9	288	168	36	+

5 g,磷酸氢二钠二水合物 2.5 g,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调 pH 值(pH 8 的溶液为碱汗渍模拟液,pH 5.5 的溶液为酸汗渍模拟液),以水定容至 1 L。

称取 1.0 g 纺织样品分别放入 50 mL 的酸、碱汗渍模拟液中,使其完全浸湿,在室温下放置 30 min,必要时可拨动,以保证试液能均匀地渗透,取出试样,洗涤,将洗涤液与浸泡液合并,过滤后分别用酸、碱汗渍模拟液定容至 100 mL,旋转蒸发并氮吹至 2 mL 后进样。

1.3.3 定性、定量分析

取 20.00 mL 各标准溶液与试样溶液进样测定,通过比较试样与标准样品在色谱-质谱条件下色谱峰的保留时间和二级质谱图进行定性,外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 色谱行为

按色谱-质谱条件对致癌染料标准溶液进行测定,由所得总离子流图(图略)可知:酸性红 26、分散蓝 1、分散橙 11、分散黄 3、碱性紫 14、碱性黄 1、碱性红 9、直接红 28、酸性紫 49、直接黑 38 和直接蓝 6 的保留时间依次为 4.18,4.36,5.91,5.86,7.27,7.01,6.92,3.96,3.67,7.19,6.37 min。由于采用多反应离子监测方式,各组分均获得了较好的响应。

2.2 标准溶液分组

试验所测定的 11 种致癌染料分属酸性染料、碱性染料、分散染料和直接染料 4 种类型,碱性黄 1、碱性红 9 和碱性紫 14 三种带阳荷性的碱性染料不能与含阴离子的酸性红 26 和酸性紫 49 染料混用。

除了三种碱性染料之外的部分染料,有些染料保留时间十分相近,可进行适当分组,配制混合标准溶液以减少分析时间,提高检测效率^[5]。试验将 11 种染料分为 4 组,碱性黄 1 为第一组;分散橙 11、分散蓝 1、分散黄 3、碱性红 9、碱性紫 14 为第二组;酸性红 26、酸性紫 49 为第三组;直接蓝 6、直接黑 38、直接红 28 为第四组。

2.3 快速溶剂萃取条件的选择

快速溶剂萃取技术可以促进溶剂的渗透,使渗入纤维大分子无定形区的染料解吸出来,在获得满意萃取效果的同时,也可有效地缩短样品制备时间。经比较乙腈、丙酮和甲醇等萃取溶剂后,试验选择甲醇作萃取剂,采用快速溶剂萃取技术进行萃取,使用薄膜过滤器过滤萃取液,可以避免机械杂质和染料中杂质堵塞进样器及柱头,避免仪器损坏和工作效率下降。因为部分致癌染料本身就可用于尼龙的染色,试验选择聚四氟乙烯材质过滤膜。

2.4 标准曲线和检出限

分别配制 0, 1.0, 10.0, 50.0, 100, 200, 500, 800, 1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的各致癌染料标准溶液,按试验

方法对各组标准溶液系列进行测定,酸性红 26、酸性紫 49、直接黑 38、直接红 28、直接蓝 6 的线性范围为 1.0~1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,按 3 倍信噪比计算得检出限均为 0.5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;分散蓝 1、分散橙 11、分散黄 3、碱性紫 14、碱性黄 1、碱性红 9 的线性范围为 50.0~1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,按 3 倍信噪比计算得检出限均为 30.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

根据试验样品制备方法,将 UPLC-MS/MS 方法的测定下限规定为 1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (相对于纺织样品)。

2.5 样品分析

试验选择了多种适染纤维织物进行验证,碱性染料选择腈纶织物,直接染料选择棉织物,酸性染料选择羊毛织物,分散染料选择聚酯织物。

将 2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 11 种致癌染料的单元标准溶液 0.25 mL 分别加于 1.0 g 对应的适染纤维织物样品上,晾干后分别应用快速溶剂萃取技术和汗渍模拟液浸泡技术对纺织品中的染料进行萃取,定容至 1 mL,在色谱-质谱条件下进行测定,平行测定 6 次,计算方法的回收率及精密度,结果见表 2。

表 2 回收率和精密度试验结果 ($n=6$)

Tab. 2 Results of test for recovery and precision

组分	快速溶剂萃取法			汗渍模拟液萃取法		
	测定值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%	RSD /%	测定值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%	RSD /%
酸性红 26	47.2	9.44	8.12	5.2	1.04	22.2
酸性紫 49	50.2	10.4	9.46	4.12	0.82	15.1
直接黑 38	153	30.6	6.47	5.3	1.06	16.9
直接红 28	106	21.2	9.34	6.4	1.28	18.6
直接蓝 6	45.6	9.12	10.2	5.6	1.12	25.4
分散蓝 1	498	99.6	1.25	4.8	0.96	24.3
分散橙 11	506	101.2	0.54	3.6	0.72	16.8
分散黄 3	512	102.4	3.21	5.4	1.08	13.9
碱性紫 14	508	101.6	2.58	5.0	1.00	22.5
碱性黄 1	509	101.8	3.96	10.9	2.18	22.9
碱性红 9	503	100.6	2.37	7.3	1.46	36.5

由表 2 可知:酸性和直接染料的回收率很低,这与不同纤维所采用的实际染色工艺存在很大的差异。分散染料对聚酯织物、碱性染料对腈纶织物的染色均需在高温下进行,简单地将染料滴加在织物上,显然无法使染料渗入纤维而上染。因此,用甲醇很容易就可将附着在标准贴衬上的染料萃取下来,其回收率就较高,有的甚至超过 100%。但酸性染料对羊毛织物、直接染料对棉织物染色,均无需高

温,染料就可很容易地渗入纤维内部上染,且必须采用水系溶液才能进行有效的剥色。因此,所得的回收率就很低。

对于汗渍模拟液浸泡技术得到的样品的回收率均较低,11 种致癌染料的回收率都在 3% 以内,虽然采用汗渍模拟液浸泡获得的加标回收率很低,但得到的数据仍很有价值,因为本工作采用超高效液相

(下转第 1315 页)

表 1 样品分析结果($n=5$)
Tab. 1 Analytical results of samples

样品	测定值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		标准加入量 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测得总量 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%	RSD /%
	AAS	本法				
工业废水 1	0.07	0.05	2.00	2.06	99.5	1.2
工业废水 2	0.10	0.11	2.00	2.07	98.6	1.2
自来水	0.01	0.007	2.00	2.00	99.5	1.3
实验室废水	0.17	0.18	2.00	2.21	101.8	1.4

3 动力学参数的测定

因为反应介质为水,所以褪色反应的速率方程为:

$$-dc/dt = kc_{\text{日落黄}}^{\alpha} c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8}^{\beta} c_{\text{Mn}^{2+}}^{\gamma} c_{\text{PEG-400}}^{\delta} \quad (1)$$

式中: dc/dt 为速率变化; k 为速率常数; c 为各反应物浓度; α 、 β 、 γ 为反应分级数。

用单因素变换固定时间法^[5],测定各反应物的反应级数。试验结果发现:在试验条件下, Mn^{2+} 催化过硫酸钠氧化日落黄褪色的反应对各反应物均为一级反应。

由于各反应物中 $c_{\text{Mn}^{2+}}$ 最小控制反应速度,所以式(1)可简化为:

$$-dc/dt = K'c_{\text{Mn}^{2+}} \quad (2)$$

式中: $K' = kc_{\text{日落黄}}^{\alpha} c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8}^{\beta} c_{\text{PEG-400}}^{\delta}$ 。

根据 Arrhenius 公式 $\lg K' = -E_a/RT + B$, 固定其他反应条件,在 $50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,以 $-\lg[\lg(A/A_0)]$ 对 $1/T$ 作图得一直线,该线性回归

方程为: $-\lg[\lg(A/A_0)] = 3.041 \cdot 10^3/T - 4.125$, 相关系数为 0.991 2, 计算得表面活化能为 $65.21\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时表反应常数 $K' = 2.37 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 王金玉,柳玉英,陈娟萍. 催化光度法测定痕量锰的研究进展[J]. 广东化工, 2010, 37(1): 118-119.
- [2] 王晓菊,郭飞君,陈冬菊. 阳离子表面活性剂增敏丙氨酸活化催化光度法测定痕量锰[J]. 冶金分析, 2007, 27(2): 54-56.
- [3] 朱庆仁,孙登明. Mn(II) -灿烂绿-PAN 催化体系双指示剂反应分光光度法测定痕量锰[J]. 冶金分析, 2008, 28(2): 30-32.
- [4] 吴秋华,杨丽华,宋双居,等. 氨三乙酸增敏催化光度法测定痕量锰[J]. 理化检验-化学分册, 2007, 43(1): 26-28.
- [5] 傅献彩,沈文霞,姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 711-734.

(上接第 1312 页)

色谱-串联质谱法对 11 种致癌染料进行测定,对于碱性染料和分散染料方法的检出限已低至 $30\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,对于酸性染料检出限更是低至 $0.5\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。无论国际上的法规还是中国的强制性国家标准对于致癌染料的要求都是不得检出,因此对于误用了致癌染料的纺织品,采用汗渍模拟液浸泡技术测得的结果对于纺织品的市场准入仍有实用价值。

本工作采用快速溶剂萃取技术和汗渍模拟液浸泡技术萃取不同类型纺织材料上的 11 种致癌染料,萃取液经过滤后,应用 UPLC-MS/MS 法对萃取液进行定性、定量分析。利用快速溶剂萃取技术可以实现致癌染料的高通量提取和净化,萃取效率高、时间短、节省溶剂、超高效液相色谱-串联质谱的检测技术确保了致癌染料的精确确证和高灵敏检测。本

工作可以为生态纺织品相关标准的实施和法规的执行提供技术支持。

参考文献:

- [1] OEKO-TEX Standard 100 International association for research and testing in the field of textile ecology [S].
- [2] 马强,白桦,王超,等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定[J]. 分析化学, 2010, 38(1): 51-56.
- [3] GB/T 20382-2006 纺织品 致癌性染料的测定[S].
- [4] 丁友超,蔡建和,杨锦富,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]. 印染, 2008, 34(15): 38-41.
- [5] 王建平,苏红伟,洪晨跃,等. 纺织品上致癌染料的检测方法研究[J]. 印染, 2007, 1: 32-37.