

# 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定 玩具中的 16 种致癌和致敏染料

马强<sup>1</sup> 白桦\*<sup>1</sup> 王超<sup>1</sup> 张庆<sup>1</sup> 马微<sup>2,3</sup> 周新<sup>1</sup> 董益阳<sup>1</sup> 王宝麟<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(中国检验检疫科学研究院,北京 100123) <sup>2</sup>(中国农业大学,北京 100083)

<sup>3</sup>(黑龙江出入境检验检疫局,哈尔滨 150086)

**摘要** 建立了同时测定玩具中 16 种致癌和致敏染料(酸性红 26、碱性红 9、分散蓝 1、酸性紫 49、分散蓝 3、溶剂黄 1、分散蓝 106、分散橙 3、分散黄 3、碱性紫 1、碱性紫 3、分散红 1、溶剂黄 3、分散蓝 124、溶剂黄 2、分散橙 37)的超高效液相色谱-串联质谱分析方法。纺织品、皮革、纸张、木材、气球、造型黏土、贴纸、可接触液体等不同类型的玩具材料经超声提取后,以 Waters ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> 色谱柱(50 mm × 2.1 mm, 1.7 μm)分离后进行 UPLC/MS/MS 多反应监测模式下的定性及定量分析。16 种致癌和致敏染料的方法检出限为 1.0 ~ 8.0 μg/kg; 在 5 ~ 100 μg/kg 范围内的低、中、高 3 个添加水平的平均回收率为 81.3% ~ 98.6%; 日内精密度均小于 11%, 日间精密度均小于 14%。本方法准确、快速、灵敏度高,可用于玩具的实际检验工作。

**关键词** 超高效液相色谱-串联质谱; 玩具; 致癌染料; 致敏染料

## 1 引言

我国是玩具产品的生产和消费大国,也是国际玩具产品的主要出口国。玩具材料中含有的有毒有害化学物质可通过吞咽、舔食、皮肤接触、眼睛接触、吸入等方式进入体内,从而对儿童的健康安全造成严重危害,玩具的安全性一直是社会关注的热点问题<sup>[1]</sup>。在染色过程中,染料分子通过吸附、扩散等多种化学或物理处理,从染液转移到被染物上而使之染色<sup>[2]</sup>。目前,已经证实存在多种可诱发人体癌变或引起人体皮肤、黏膜或呼吸道过敏的致癌和致敏染料<sup>[3]</sup>。鉴于致癌和致敏染料的严重危害,许多国家和世界权威组织相继颁布了严格的法规和技术标准进行限制。按照欧洲标准化委员会制订的 EN 71 玩具安全系列标准对玩具化学性能的要求,酸性红 26、碱性红 9、分散蓝 1、酸性紫 49、分散蓝 3、溶剂黄 1、分散蓝 106、分散橙 3、分散黄 3、碱性紫 1、碱性紫 3、分散红 1、溶剂黄 3、分散蓝 124、溶剂黄 2、分散橙 37 等 16 种致癌和致敏染料在玩具产品中不得检出<sup>[4]</sup>。国际生态纺织品标准 Oeko-Tex Standard 1000<sup>[5]</sup>、欧盟 2002/371/EC 指令<sup>[6]</sup>、我国国家标准《生态纺织品技术要求》<sup>[7]</sup>、环境保护行业标准《环境标志产品技术要求 生态纺织品》<sup>[8]</sup>也分别将酸性红 26 等染料列为致癌和致敏染料。

目前,检测致癌和致敏染料的方法主要有高效液相色谱法<sup>[9-12]</sup>、离子对色谱法<sup>[13]</sup>、液相色谱-质谱法<sup>[10,11]</sup>和气相色谱-质谱法<sup>[14]</sup>等,但这些方法的灵敏度、选择性和分析通量还存在不足。超高效液相色谱技术与传统的液相色谱技术相比,大幅度改善了液相色谱的分析速度、分离效率、样品通量和灵敏度。超高效液相色谱与串联四极杆质谱联用,能够充分发挥超高效液相色谱的高速、高分离度与串联质谱的高选择性、高灵敏度的优势,采用多反应监测扫描方式可提供特征的母离子及其子离子信息,为目标化合物的定性分析与定量分析提供了可靠依据。本研究建立了同时测定玩具中 16 种致癌和致敏染料的超高效液相色谱-串联质谱分析方法,在 9 min 内完成了 16 种染料多组分的快速分离检测,为玩具样品的高通量快速检测提供了可靠的分析平台,可应用于玩具的实际检验工作和产品质量控制。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

ACQUITY 超高效液相色谱仪、Quattro micro API 三重四极杆质谱仪、MassLynx 数据处理系统(美国

2009-07-05 收稿;2009-08-30 接受

本文系质检公益性行业科研专项计划(No. 200810953)和国家认证认可监督管理委员会计划(No. 2007B265)资助项目

\* E-mail: baihh111@sina.com

Waters 公司); Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司); KQ-600B 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); MS2 型漩涡振荡器(德国 IKA 公司); N-1000 型旋转蒸发器(日本 Eyela 公司) 配有 BC-55 型真空冷却系统(日本 Yamato 公司); Acrodisc GHP 双性滤膜(美国 Pall 公司); 乙腈、甲醇、无水乙醇(HPLC 级 美国 Fisher 公司); 乙酸铵(HPLC 级, 美国 Acros 公司); 实验用水为经 Milli-Q 净化系统(0.22  $\mu\text{m}$  过滤膜)过滤的去离子水; 氮气、氩气(>99.999%) ; 其它试剂均为分析纯。

酸性红 26(纯度 84%)、碱性红 9(纯度 95%)、酸性紫 49(纯度 96%)、分散蓝 3(纯度 20%)、碱性紫 1(纯度 30%)、碱性紫 3(纯度 80%)、分散蓝 124(纯度 70%) 和溶剂黄 2(纯度 95%) 购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; 分散蓝 1(纯度 30%)、溶剂黄 1(纯度 99%)、分散蓝 106(纯度 95%)、分散黄 3(纯度 30%)、分散红 1(纯度 95%)、和分散橙 37(纯度 95%) 购自美国 Sigma 公司; 分散橙 3(纯度 95%) 和溶剂黄 3(纯度 99%) 购自美国 Acros 公司, 16 种染料的标准物质均为市场上最高纯度标准样品, 它们的化学文摘号、染料索引号等参数见附表 1 (<http://www.analchem.cn/table/090704.pdf>)。

## 2.2 色谱条件

Waters ACQUITY UPLC BEH  $C_{18}$  柱(50 mm  $\times$  2.1 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ ); 流动相: 乙腈(A) 和 5 mmol/L 乙酸铵溶液, pH=5.0(B) 梯度洗脱程序: 0~2.0 min 28%~40% A; 2.0~6.0 min 40% A; 6.0~9.0 min, 40%~95% A; 9.0~9.5 min 95% A; 9.5~10.0 min 95%~28% A。流速 0.3 mL/min; 柱温 30  $^{\circ}\text{C}$ ; 样品室温度 20  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样量 5  $\mu\text{L}$ 。

## 2.3 质谱条件

电喷雾离子源; 正离子扫描; 毛细管电压 4.0 kV; 射频透镜电压 0.1 V; 离子源温度 120  $^{\circ}\text{C}$ ; 去溶剂气温度 350  $^{\circ}\text{C}$ ; 去溶剂气流量 600 L/h; 锥孔气流量 50 L/h; 光电倍增器电压 650 V; 碰撞气体为氩气, 碰撞气压 0.32 Pa; 多反应监测(MRM) 模式检测, 16 种染料的质谱分析参数见表 1, MRM 色谱图见图 1。

表 1 16 种致癌和致敏染料的质谱分析参数

Table 1 MS parameters for 16 carcinogenic and allergenous dyestuffs analysis

序号 No.	染料名称 Dyestuffs	保留时间 Retention time (min)	监测离子对 Monitoring ion pairs ( $m/z$ )	锥孔电压 Cone voltage (V)	碰撞能 Collision energy (eV)
1	酸性红 26 Acid red 26	0.61	437.1/355.0	30	18
			437.1/327.0	30	25
2	碱性红 9 Basic red 9	1.11	288.2/195.1	40	30
			288.2/168.1	40	35
3	分散蓝 1 Disperse blue 1	1.47	269.0/106.9	40	35
			269.0/161.0	40	23
4	酸性紫 49 Acid violet 49	2.40	713.4/527.3	60	50
			713.4/341.2	60	60
5	分散蓝 3 Disperse blue 3	2.59	297.1/252.0	25	18
			297.1/235.1	25	30
6	溶剂黄 1 Solvent yellow 1	4.81	198.1/152.0	25	18
			198.1/124.9	25	22
7	分散蓝 106 Disperse blue 106	5.02	336.0/178.1	25	16
			336.0/196.2	25	15
8	分散橙 3 Disperse orange 3	5.94	243.0/139.9	27	15
			243.0/121.9	27	17
9	分散黄 3 Disperse yellow 3	6.13	270.1/106.9	20	20
			270.1/150.0	20	17
10	碱性紫 1 Basic violet 1	6.25	358.2/342.2	40	35
			358.2/237.1	40	32
11	碱性紫 3 Basic violet 3	7.54	372.2/356.2	40	37
			372.2/251.1	40	35
12	分散红 1 Disperse red 1	7.56	315.1/134.0	30	23
			315.1/255.1	30	27
13	溶剂黄 3 Solvent yellow 3	8.00	226.1/106.9	26	25
			226.1/120.9	26	23
14	分散蓝 124 Disperse blue 124	8.11	378.2/160.1	28	20
			378.2/220.1	28	15
15	溶剂黄 2 Solvent yellow 2	8.60	226.1/120.9	26	30
			226.1/134.0	26	20
16	分散橙 37 Disperse orange 37	8.78	394.1/133.0	30	35
			394.1/353.0	30	20

## 2.4 标准储备液和工作液的配制

准确称取适量的各染料标准品,用甲醇溶解并定容至 100 mL 配制成 1000 mg/L 标准储备液,于  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  下保存。准确量取各染料标准储备液 5 mL,用甲醇定容至 100 mL 配制成 50 mg/L 混合标准储备液。使用时,用甲醇逐级稀释成混合标准工作液,于  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  下保存,现用现配。

## 2.5 样品处理

### 2.5.1 纺织品、皮革、纸张、木材、气球、造型黏土、贴纸

材质玩具材料的处理 取代表性样品,测试试样应从单个样品上的可触及部分移取,同种材料可合并作为同一测试试样,将其剪碎至  $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}$  以下,混匀。准确称取 1.0 g 试样置于 50 mL 具塞锥形瓶中,准确加入 15 mL 无水乙醇,超声提取 15 min。将提取液转移至 50 mL 鸡心

瓶中,残渣再加入 15 mL 无水乙醇提取一次。合并提取液,用旋转蒸发器于  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  水浴减压浓缩至近干,用氮气缓慢吹干后,准确加入 1 mL 甲醇溶解残渣,过  $0.20\text{ }\mu\text{m}$  微孔滤膜后,供 UPLC/MS/MS 测定。

2.5.2 可接触液体玩具材料的处理 取代表性样品,测试试样应从单个样品上的可触及部分移取,同种材料可合并作为同一测试试样。准确称取 1.0 g 试样置于 50 mL 具塞锥形瓶中,准确加入 15 mL 无水乙醇,超声提取 15 min,将提取液转移至 50 mL 鸡心瓶中,用旋转蒸发器于  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  水浴减压浓缩至近干,用氮气缓慢吹干后,准确加入 1 mL 甲醇溶解残渣,过  $0.20\text{ }\mu\text{m}$  微孔滤膜后,供 UPLC/MS/MS 测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品处理方法的优化

酸性红 26 等 16 种染料的正辛醇/水分配系数 ( $K_{ow}$ ) 介于  $-0.83\sim 4.58$  之间,极性范围分布较宽,各染料均在无水乙醇中有较好的溶解性。因此,选择无水乙醇为提取溶剂。为了减少操作步骤及获得尽可能高的提取率,采用超声提取方式对样品进行提取。考察了不同提取时间(10, 15, 20 和 25 min)和提取次数(1, 2 和 3 次)的提取效果,确定了最佳的样品处理条件。

### 3.2 色谱条件的优化

3.2.1 色谱柱的选择 采用亚微米小颗粒填料色谱柱可获得更高的分离度、样品通量和灵敏度。分别考察了具有不同选择性的 UPLC 色谱柱(规格均为  $50\text{ mm}\times 2.1\text{ mm}, 1.7\text{ }\mu\text{m}$ )对 16 种染料的分离效果:  $C_{18}$  及  $C_8$ (直链烷烃)、Shield RP18(内嵌有氨基甲酸酯极性基团)、Phenyl(苯基连接在  $C_6$  直链的硅甲基官能团上)、HILIC(硅胶基质)、HSS T3(三键  $C_{18}$  烷基键合)。结果表明,16 种染料在 ACQUITY UPLC BEH  $C_{18}$  色谱柱上获得了最为理想的分离效果。

3.2.2 流动相的选择 分别考察了反相色谱常用的有机相溶剂(甲醇和乙腈)与不同种类和 pH 值的挥发性缓冲液组成的流动相体系,如甲醇(或乙腈)-5 mmol/L 甲酸铵溶液(pH 值分别调节为 3.75, 4.00, 4.25, 4.50, 4.75, 5.00, 5.25, 5.50 和 5.75)、甲醇(或乙腈)-5 mmol/L 乙酸铵(pH 值分别调节为 2.75, 3.00, 3.25, 3.50, 3.75, 4.00, 4.25, 4.50 和 4.75)、甲醇(或乙腈)-0.1% 甲酸溶液等对染料化合物的色谱行为和离子化程度的影响。结果表明,以乙腈-5 mmol/L 乙酸铵溶液(pH = 5.0)作为流动相时获得了最优的色谱峰形、分离效果和质谱信号响应。进一步比较了乙酸铵缓冲液离子强度的影响,乙酸铵溶液浓度从 2 mmol/L 变化到 10 mmol/L 的结果表明,5 mmol/L 乙酸铵为最佳添加量。由于上述 16 种染料包括酸性染料、碱性染料、分散染料、直接染料等类别,化学结构上涵盖了偶氮型、三芳甲烷型、蒽醌型、杂环型等,各染料的化学性质和保留性质相差较大,选择梯度洗脱方式,通过优化流动相梯度洗脱条件实现了 16 种染料的有效分离。

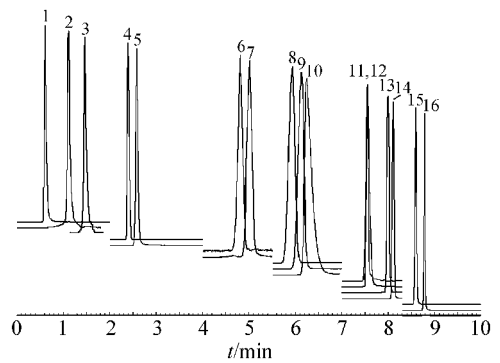


图 1 16 种致癌和致敏染料的 MRM 色谱图

Fig. 1 MRM chromatograms of 16 carcinogenic and allergenic dyestuffs

色谱峰编号同表 1 (The peak numbers are the same as in Table 1).

### 3.3 质谱条件的优化

在 ESI<sup>+</sup> 和 ESI<sup>-</sup> 离子化模式下, 分别进行全扫描以选择适当的电离方式和准分子离子峰。实验结果表明, 大部分染料在离子源 ESI<sup>+</sup> 电离方式下, 可获得较高丰度的  $[M + H]^+$  母离子。酸性红 26、酸性紫 49 等含钠染料的母离子为  $[(M - nNa) + (n + 1)H]^+$ , 碱性红 9、碱性紫 1、碱性紫 3 等含氯染料的母离子为  $[M - Cl + H]^+$ , 16 种染料的二级质谱图见附图 1 (<http://www.analchem.cn/fig/090704.pdf>)。在确定各染料的母离子后, 采用子离子扫描方式进行二级质谱分析, 对子离子进行了优化选择, 确定定量离子和辅助定性离子, 通过优化毛细管电压、一级锥孔电压、二级锥孔电压、射频透镜电压、碰撞能量、质谱分辨率等质谱参数, 使每种染料的准分子离子与特征碎片离子产生的离子对强度达到最大。

### 3.4 UPLC/MS/MS 与 HPLC/MS/MS 的比较

本研究组曾建立了同时测定玩具中酸性红 26 等 16 种致癌和致敏染料的 HPLC/MS/MS 方法, 其完成一次样品分析的时间为 27 min, 流动相消耗量为 27 mL (流速为 1.0 mL/min)。而本方法在 9 min 之内即完成了对 16 种染料的分析测定, 分析时间为 HPLC/MS/MS 方法的 1/3, 显著提高了样品分析通量, 完成一次样品分析的溶剂消耗量仅为 2.7 mL, 为 HPLC/MS/MS 方法的 1/10, 提高了分析速度, 降低了分析成本, 减少了废液产生。

### 3.5 线性范围和检出限

分别配制一系列标准工作溶液, 在选定的色谱条件和质谱条件下进行测定, 16 种染料的线性方程、线性范围和相关系数见表 2。以信噪比为 10 估算定量限 (LOQ), 16 种染料的定量限为 1.0 ~ 8.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表 2 16 种致癌和致敏染料的线性方程、线性范围和相关系数 ( $n = 3$ )

Table 2 Linear equations, linear ranges and correlation coefficients of 16 carcinogenic and allergenic dyestuffs ( $n = 3$ )

染料名称 Dyestuffs	线性方程 Linear equations	线性范围 Linear ranges ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	相关系数 Correlation coefficients ( $r$ )
酸性红 26 Acid red 26	$Y = 24.60X - 25.20$	1.0 ~ 100	0.9977
碱性红 9 Basic red 9	$Y = 4.26X + 74.49$	5.0 ~ 500	0.9961
分散蓝 1 Disperse blue 1	$Y = 55.87X - 60.29$	0.5 ~ 50	0.9989
酸性紫 49 Acid violet 49	$Y = 2.40X + 23.64$	5.0 ~ 500	0.9971
分散蓝 3 Disperse blue 3	$Y = 36.98X - 51.34$	0.5 ~ 50	0.9982
溶剂黄 1 Solvent yellow 1	$Y = 52.55X - 60.40$	1.0 ~ 100	0.9996
分散蓝 106 Disperse blue 106	$Y = 183.64X - 52.20$	0.5 ~ 50	0.9942
分散橙 3 Disperse orange 3	$Y = 97.11X - 69.37$	1.0 ~ 100	0.9978
分散黄 3 Disperse yellow 3	$Y = 12.24X - 63.94$	5.0 ~ 500	0.9937
碱性紫 1 Basic violet 1	$Y = 15.62X - 125.65$	5.0 ~ 500	0.9933
碱性紫 3 Basic violet 3	$Y = 10.47X - 36.32$	5.0 ~ 500	0.9944
分散红 1 Disperse red 1	$Y = 1.28X + 30.17$	5.0 ~ 500	0.9934
溶剂黄 3 Solvent yellow 3	$Y = 15.85X + 23.53$	5.0 ~ 500	0.9973
分散蓝 124 Disperse blue 124	$Y = 127.32X - 21.95$	0.5 ~ 50	0.9926
溶剂黄 2 Solvent yellow 2	$Y = 23.28X + 36.04$	1.0 ~ 100	0.9951
分散橙 37 Disperse orange 37	$Y = 1.95X - 28.90$	5.0 ~ 500	0.9956

### 3.6 方法的回收率和精密度

分别称取经测定不含有 16 种染料的纺织品、皮革、纸张、木材、可接触液体、气球、造型黏土、贴纸等材质的玩具样品 1.0 g, 分别添加不同浓度标准溶液, 每个添加浓度 6 个平行样, 进行添加回收率和精密度实验, 用超高效液相色谱-串联四极杆质谱进样测定。在低、中、高的 3 个添加水平范围内的平均回收率为 81.3% ~ 98.6%。16 种染料中代表性物质的回收率和精密度结果见表 3, 全部结果见附表 2 (<http://www.analchem.cn/table/090704.pdf>)。在一日内不同时间点和不同日期 (5 d 内) 测定的日内精密度均小于 11%; 日间精密度均小于 14%。

### 3.7 样品测定

应用本方法对布绒、皮革、纸制、木制、泥制等不同类型的玩具样品共 25 件进行了分析测定, 均未检出含有致癌和致敏染料。

表 3 玩具(纺织品、皮革、纸张)中 16 种致癌和致敏染料的部分添加回收率结果( $n=6$ )Table 3 Results of recovery for 16 carcinogenic and allergenous dyestuffs in textile, leather and paper samples( $n=6$ )

染料名称 Dyestuffs	加入量 Spiked level ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	纺织品 Textile		皮革 Leather		纸张 Paper	
		回收率 Recovery (%)	RSD (%)	回收率 Recovery (%)	RSD (%)	回收率 Recovery (%)	RSD (%)
酸性红 26 Acid red 26	5	88.6	5.7	83.7	7.7	85.6	4.6
	10	84.2	6.5	88.7	5.2	82.9	9.9
	50	85.5	4.4	83.6	6.1	95.8	8.5
碱性红 9 Basic red 9	10	85.5	6.2	83.8	8.8	87.8	5.3
	50	92.3	4.5	89.4	4.6	85.0	5.7
	100	93.4	5.0	87.6	6.6	87.2	8.1
分散蓝 1 Disperse blue 1	5	85.4	5.2	87.1	4.9	87.2	5.8
	10	84.1	4.7	83.4	6.3	90.1	6.1
	50	90.4	4.9	92.1	6.1	87.7	7.6
酸性紫 49 Acid violet 49	10	87.0	6.8	88.3	7.1	84.0	5.6
	50	91.1	7.4	92.5	3.6	91.5	4.2
	100	95.3	3.2	90.6	4.9	89.4	7.3
分散蓝 3 Disperse blue 3	5	84.1	4.4	81.3	5.2	86.8	5.8
	10	85.3	8.0	87.9	4.7	91.6	5.1
	50	91.0	6.7	83.3	9.1	88.9	3.7

## References

- 1 Department of Supervision on Inspection, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China(国家质量监督检验检疫总局检验监管司). *Toy Safety Testing and Regulation*(玩具安全测试及法规). Beijing(北京): China Standard Press(中国标准出版社), **2007**: 170
- 2 CHEN Shi-Neng(陈士能). *Encyclopedia of Chinese Chemical Products*(中国化工产品大全. 中卷). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), **1998**: 859
- 3 HE Jin-Xin(何瑾馨). *The Chemistry of Dyes*(染料化学). Beijing(北京): China Textile & Apparel Press(中国纺织出版社), **2009**: 11
- 4 *Safety of Toys-Part 9: Organic Chemical Compounds-Requirement*. EN 71-9-**2005**
- 5 Öko-Tex Standard 1000, Öko-Tex International, Ausgabe/Edition 01/**2009**
- 6 Commission Decision of 15 May 2002 *Establishing the Ecological Criteria for the Award of the Community Eco-label to Textile Products and Amending Decision 1999/178/EC*(**2002/371/EC**)
- 7 *Technical Specification for Ecological Textiles*(生态纺织品技术要求), GB/T 18885-**2002**
- 8 *Technical Requirement for Environmental Labeling Products-Ecotypic Textiles*(环境标志产品技术要求 生态纺织品). HJ/T 307-**2006**
- 9 *Textiles-Determination of Carcinogenic Dyestuffs*(纺织品 致癌染料的测定). GB/T 20382-**2006**
- 10 *Textiles-Determination of Allergenous Disperse Dyestuffs*(纺织品 致敏性分散染料的测定). GB/T 20383-**2006**
- 11 *Textiles-Detection of Disperse Dyestuffs*. DIN 54321-**2005**
- 12 Garrigós M C, Reche F, Marín M L, Pernías K, Jiménez A. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 963(1-2): 427 ~ 433
- 13 DING You-Chao(丁友超), CAI Jian-He(蔡建和), YANG Jin-Fu(杨锦富), CAO Xi-Zhong(曹锡忠), YANG An-Nan(杨安南). *Dyeing and Finishing*(印染), **2008**, 34(15): 38 ~ 41
- 14 *Textiles-Determination of the Banned Azo Colourants*(纺织品 禁用偶氮染料的测定). GB/T 17592-2006

# Simultaneous Determination of 16 Carcinogenic and Allergenic Dyestuffs in Toys by Ultra Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

MA Qiang<sup>1</sup>, BAI Hua<sup>\*1</sup>, WANG Chao<sup>1</sup>, ZHANG Qing<sup>1</sup>, MA Wei<sup>2,3</sup>, ZHOU Xin<sup>1</sup>, DONG Yi-Yang<sup>1</sup>, WANG Bao-Lin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123)

<sup>2</sup> (China Agriculture University, Beijing 100083)

<sup>3</sup> (Dongning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dongning 157200)

**Abstract** A comprehensive analytical method based on ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry has been developed for the simultaneous determination of 16 carcinogenic and allergenic dyestuffs (acid red 26, basic red 9, disperse blue 1, acid violet 49, disperse blue 3, solvent yellow 1, dispersed blue 106, disperse orange 3, disperse yellow 3, basic violet 1, basic violet 3, disperse red 1, solvent yellow 3, disperse blue 124, solvent yellow 2 and disperse orange 37). Various toy samples, including textile, leather, paper, wood, balloon, modeling clay, limitation tattoo and aqueous liquid, were extracted under ultrasonication. Qualitative and quantitative analysis was carried out for the analyte under the MRM mode after the chromatographic separation on Waters ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> (50 mm × 2.1 mm, 1.7 μm) column. The limits of quantitation (LOQ) for the 16 dyestuffs were in the range of 1.0 – 8.0 μg/kg. The mean recoveries at the three spiked levels of 5 – 100 μg/kg were 81.3% – 98.6%, with the intra-day precision less than 11% and the inter-day precision less than 14%. The method is accurate, rapid, sensitive, and adapt to the inspection of the 16 dyestuffs in toys.

**Keywords** Ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; Toys; Carcinogenic dyestuffs; Allergenic dyestuffs

(Received 5 July 2009; accepted 30 August 2009)

中文核心期刊  
CODEN: YACEEK

《岩矿测试》

ISSN 0254 – 5357  
CN 11 – 2131/TD

欢迎订阅 欢迎投稿 承接广告

《岩矿测试》是中国地质学会岩矿测试专业委员会和国家地质实验测试中心共同主办的分析测试技术科技期刊。国际标准刊号:ISSN 0254 – 5357;国际刊名代码 CODEN:YACEEK;国内统一刊号:CN 11 – 2131/TD。

《岩矿测试》的宗旨是突出服务于地球科学和地质找矿事业以及促进岩矿测试技术的发展;根据国家地质工作的重点由单一资源向资源环境并重的转变,《岩矿测试》的内容有所拓宽,主要报道国内与分析科学、资源环境、地球科学相关的新技术、新方法、新理论和新设备等研究成果、动态、评述及相关实践经验。

《岩矿测试》于1982年创刊,国内外公开发行。近年来刊物地位不断提高,是中文核心期刊,中国科技核心期刊,中国期刊方阵双效期刊,中国科技论文统计源期刊,美国《化学文摘》、美国《剑桥科学文摘》、英国《分析文摘》、俄罗斯《文摘杂志》等数据库收录期刊。曾先后被评为国家、原地矿部、北京市、中国科协的优秀科技刊物。适合于地质、冶金、环保、石油、化工、煤炭等部门从事分析测试的科技工作者及大专院校分析化学、环境资源、地球科学等相关专业的师生阅读。

《岩矿测试》为双月刊,大16开版本,逢双月出版;国内邮发代号2 – 313;国际书店发行代号BM4089;广告经营许可证:京西工商广字第0227号;定价10.00元/本,全年60.00元。漏订的读者可直接与编辑部联系。

《岩矿测试》编辑部地址:北京西城区百万庄大街26号 国家地质实验测试中心(邮政编码100037)

电话:010 – 68999562; 68999563 传真:010 – 68999563

E – mail: ykcs\_zazhi@163.com; ykcs\_zazhi@sina.com

《岩矿测试》网站(在线投稿): <http://www.ykcs.ac.cn>