

液相色谱串联质谱法对母婴纺织品中 12 种 致敏性分散染料的同时测定

方慧文, 陈 曦, 卢跃鹏, 江小明, 杨 永

(武汉产品质量监督检验所, 湖北 武汉 430048)

摘 要: 采用高效液相色谱-串联质谱仪(HPLC-MS/MS), 在多反应监测(MRM)模式下建立了同时测定母婴纺织品中 12 种致敏性分散染料的快速分析方法。样品用甲醇超声提取, 提取液过 0.2 μm 滤膜后, 经 C_{18} 反相色谱柱分离, 由串联质谱仪同时进行定性、定量分析。结果表明, 12 种致敏性分散染料在各自的线性范围内线性良好, $r > 0.998$ 检出限($S/N = 3$)为 0.2~2.0 $\mu\text{g/kg}$ 在 5.0~100.0 $\mu\text{g/kg}$ 范围内的低、中、高 3 个加标水平的平均回收率为 73%~116%, 相对标准偏差为 1.3%~12.4%。方法操作简便、准确可靠, 将其用于市场上母婴纺织品的测定, 结果满意。

关键词: 母婴纺织品; 致敏性分散染料; 高效液相色谱-串联质谱; 同时测定

中图分类号: O657.63 TS529.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2010)12-1178-04

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2010.12.011

Simultaneous Determination of 12 Allergenic Disperse Dyestuffs in Maternal-infant Textile by High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

FANG Huíwén CHEN Xí LU Yue-peng JIANG Xiǎomíng YANG Yǒng

(Wuhan Product Quality Supervision and Inspection Institute, Wuhan 430048, China)

Abstract A rapid and accurate analytical method based on high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry(HPLC-MS/MS) was developed for the simultaneous determination of 12 allergenic disperse dyestuffs in maternal-infant textile. The analytes were extracted from the sample using methanol by ultrasonic bath and filtered with 0.2 μm micro filter. After separated by a C_{18} LC gradient elution using methanol and ammonium acetate solution as mobile phase, the eluents were qualitatively and quantitatively determined under multiple reaction monitoring(MRM) mode with tandem mass analyzer. The results showed that 12 allergenic disperse dyestuffs assumed good linearities in their respective linear ranges with correlation coefficients(r) higher than 0.998 and the limits of detection($S/N = 3$) were from 0.2 $\mu\text{g/kg}$ to 2.0 $\mu\text{g/kg}$. The mean recoveries at three spiked levels of 5.0~100.0 $\mu\text{g/kg}$ were between 73% and 116% with relative standard deviations of 1.3%~12.4%. The proposed method was applied in the determination of allergenic disperse dyestuffs in maternal-infant textile with satisfactory results.

Key words maternal-infant textile; allergenic disperse dyestuffs; high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry(HPLC-MS/MS); simultaneous determination

纺织业是我国在国际市场上成长最好、增长最快、发展最完善的产业, 母婴纺织品作为纺织行业内一个新的增长点, 近年来得到快速发展。染料在纺织工业中被广泛使用, 然而部分染料直接接触人体会引起皮肤、粘膜和呼吸道过敏, 称为致敏性分散染料^[1]。这些染料被孕妇和婴儿接触后, 可能会产生更严重的后果。20 世纪 90 年代以来, 许多国家和权威组织颁布了禁用部分染料的法规, 如国际生态纺织品标准 Oeko-Tex Standard 100^[2]、欧盟 2002/371/EC 指令^[3]等。我国也出台国家标准 GB/T 18885-2002^[4], 规定致敏性分散染料的含量不得超过 0.006%。因此, 建立纺织品中致敏性分散染料

收稿日期: 2010-08-17 修回日期: 2010-09-06

第一作者: 方慧文(1981-), 男, 湖北孝感人, 硕士

通讯作者: 杨 永, Tel: 027-68853716 E-mail: yangwhz@hotmail.com

的分析方法，对于促进我国纺织业特别是母婴纺织用品的健康发展具有一定的实用意义。

目前，检测分散染料的方法主要有液相色谱法^[5-6]、液相色谱串联质谱法^[7-9]、化学计量学结合光谱法^[10]，其中液相色谱串联质谱法具有高选择性、高灵敏度的特点，因此受到染料分析工作者的青睐。但分散性致敏染料在电离过程中通常只能得到一个明显的子离子，无法得到两对子离子的丰度比，目前的文献也未见有提供两对子离子丰度比的报道，这给该类物质的同时定性定量分析带来不便；此外，致敏性分散染料的种类较多，高质量的标准物质不易获得，多种常见致敏性分散染料的液相色谱串联质谱测定方法未见文献报道。本文通过优化电离条件确定了其中 10 种致敏性分散染料的两对离子对，建立了同时定性、定量测定 12 种致敏性分散染料的液相色谱串联质谱法，方法简便可靠，可用于实际样品的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1100 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司)；API3200Q TRAP 串联三级四极杆质谱仪 (美国应用生物系统公司)；Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱 (150 mm × 2.1 mm, 3.5 μm)；MilliQ 超纯水器 (美国 Millipore 公司)；超声波清洗仪 (上海科导公司)。

分散蓝 1 (纯度 30.0%)、分散红 11 (87.0%)、分散蓝 7 (78.0%)、分散橙 3 (90.5%)、分散蓝 102 (100.0%)、分散黄 49 (81.0%)、分散蓝 106 (100.0%)、分散黄 3 (30.0%)、分散棕 1 (50.3%)、分散蓝 124 (73.0%)、分散橙 37/36 (43.5%)、分散橙 1 (80.0%) 均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司；乙酸铵 (HPLC 级，美国 Sigma 公司)；实验用水为经 MilliQ 净化的超纯水；甲醇 (HPLC 级，德国 Merck 公司)；其它试剂均为分析纯。

1.2 色谱与质谱条件

色谱条件：色谱柱为 Eclipse XDB-C₁₈ (150 mm × 2.1 mm, 3.5 μm)；流动相为甲醇 (A) 和 5 mmol/L 乙酸铵溶液 (B)，梯度洗脱程序：0~2.0 min 30% A；2.0~5.0 min 30%~90% A；5.0~12.0 min 90% A；12.0~13.0 min 90%~30% A；13.0~18.0 min 30% A。流速 0.25 mL/min，柱温 40℃；进样量 10 μL。

质谱条件：离子源为 ESI (+)，检测方式为多反应监测 (MRM)，喷雾电压为 5 500 V，离子源温度为 450℃，源内气压力为 0.379 MPa，辅助加热气为 0.448 MPa，气帘气压力为 0.276 MPa，12 种染料的质谱分析参数见表 1。

表 1 12 种致敏性分散染料的质谱分析参数
Table 1 MS parameters of 12 allergenic disperse dyestuffs

No	Compound	Retention time	Monitoring ion pairs		Ratio of	Decustering		Collision
		<i>t</i> /min	<i>m/z</i>		ion intensity	potential <i>U</i> /V		energy <i>U</i> /V
1	Disperse blue 1(分散蓝 1)	8.68	268.1/239.1	268.1/168.2	2.07	80	80	46, 56
2	Disperse red 11(分散红 11)	10.14	269.1/226.1	269.1/254.1	1.82	65	65	38, 30
3	Disperse blue 7(分散蓝 7)	10.20	359.1/283.1	359.1/314.1	1.52	65	65	40, 25
4	Disperse orange 3(分散橙 3)	10.75	243.1/150.1	243.1/122.1	2.10	40	40	22, 25
5	Disperse blue 102(分散蓝 102)	10.84	366.0/208.2	366.0/147.1	1.49	50	50	25, 38
6	Disperse yellow 49(分散黄 49)	11.05	375.2/238.2	375.2/164.2	2.51	40	40	23, 25
7	Disperse blue 106(分散蓝 106)	11.10	336.1/178.2		—	45		25
8	Disperse yellow 3(分散黄 3)	11.49	270.2/107.1	270.2/150.1	1.68	40	40	35, 22
9	Disperse brown 1(分散棕 1)	11.70	432.9/197.1	432.9/185.1	1.02	68	68	41, 41
10	Disperse blue 124(分散蓝 124)	11.82	378.0/220.2	378.0/160.2	1.58	65	65	21, 31
11	Disperse orange 37/36(分散橙 37/36)	12.44	392.1/351.1		—	60		31
12	Disperse orange 1(分散橙 1)	13.82	319.1/169.2	319.1/150.1	6.07	53	53	32, 29

1.3 标准溶液的配制

准确称取适量的各染料标准物质，用甲醇溶解并定容至 100 mL 容量瓶中，配成 100 mg/L 的标准储备液 (保存于 4℃)。使用时准确移取各染料标准储备液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中并用甲醇定容，配制成 1.00 mg/L 的混合标准溶液，再用起始流动相逐级稀释成适当浓度的混合工作溶液。

1.4 样品处理

取有代表性的母婴纺织用品, 将其剪成小于 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的小块, 混匀后称取 1.0 g (精确至 0.01 g) 试样置于 50 mL 的具塞玻璃试管中, 准确加入 10 mL 甲醇溶液, 超声提取 20 min 提取液过 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后, 待测。

2 结果与讨论

2.1 样品处理方法的确定

2.1.1 提取溶剂的选择 常用的染料提取溶剂有乙醇、甲醇、乙腈和模拟人体汗液^[11-12], 其中模拟人体汗液多用于染料迁移量的测定。本文是测定母婴纺织品中致敏性分散染料的总含量, 因此, 分别用前 3 种提取液进行实验, 在相同的超声提取时间 (20 min) 下对比了其提取效率。乙腈的提取效率 (52%) 较低, 乙醇的提取效率 (90%) 比甲醇 (86%) 稍高, 考虑到甲醇可直接上机测定, 且提取效率能够满足测定要求, 本文选定甲醇作为提取溶剂。

2.1.2 超声提取时间的确定 为加快和提高提取速率, 本文采用方便实用的超声波提取法。考察了不同提取时间的提取效率, 结果表明提取效率在 20 min 时接近最大值, 综合考虑提取效率和时间成本, 确定最佳提取时间为 20 min 。

2.2 色谱条件的确定

本文采用 Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱, 为使 12 种染料得到好的分离, 分别采用甲醇-水、乙腈-水和甲醇-乙酸铵 3 种流动相进行实验。结果发现乙腈-水的洗脱太快, 12 种染料不能得到良好分离, 可能会影响具有相同子离子染料的测定; 改用甲醇-水后分离度得到改善, 可以满足质谱分析的要求, 但分散蓝 1 的峰形较差, 加入适量的乙酸铵, 峰形有所改善。因此, 本文采用甲醇- 5 mmol/L 乙酸铵溶液为流动相, 梯度洗脱程序见“1.2”。12 种致敏性分散染料的标样 ($1.0\text{ }\mu\text{g/L}$)、空白样品和空白样品加标 ($5.0\text{ }\mu\text{g/L}$) 的色谱图见图 1, 各物质的出峰时间见表 1。

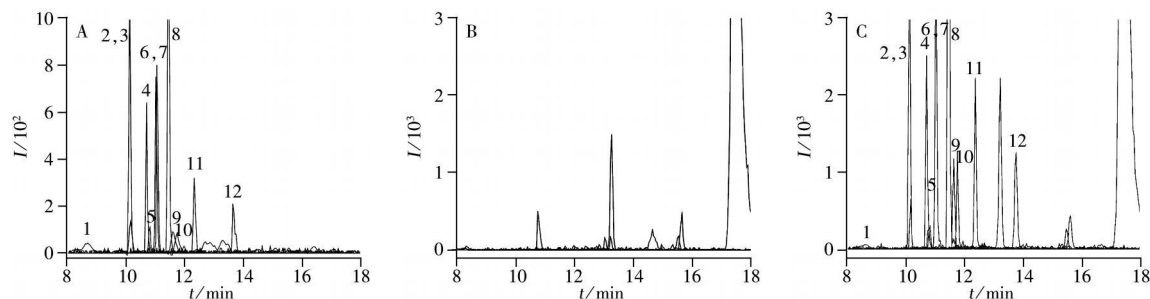


图 1 12 种致敏性分散染料标准品 (A)、空白样品 (B)、 $5.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 空白样品加标 (C) 的离子流图
Fig. 1 MRM chromatograms of 12 allergenic disperse dyestuffs standard mixture (A), blank solution (B) and blank solution spiked with $5.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 12 allergenic disperse dyestuffs (C) the number was the same as those in table 1

2.3 质谱条件的确定

在 ESI+ 离子化模式下, 在适当质荷比范围内分别对 12 种染料做 Q1 全扫描, 通过优化标准溶液的溶剂组成和去簇电压, 确定 12 种染料分子的 $[M+H]^+$ 母离子。实验表明, 在标准溶液的溶剂中加入 $0.1\% \sim 2\%$ 的甲酸, 对于促进难电离的染料离子化有非常显著的作用。采用子离子扫描模式 (子离子较弱时, 采用增强全扫描的采集方式), 通过优化碰撞能、去簇电压、入口电压等方法确定各对离子的最佳质谱参数, 发现 10 种致敏染料的两对子离子, 实验确定了其丰度比, 结果见表 1。

2.4 方法的线性范围、检出限与精密度

分别配制 12 种致敏性分散染料的一系列混合标准工作溶液, 在优化实验条件下进行测定, 以各种染料定量离子的峰面积为纵坐标, 质量浓度为横坐标绘制工作曲线, 12 种致敏性分散染料的线性方程、线性范围、相关系数见表 2。另配制一个较低浓度的混合标准溶液加入到阴性样品中, 按照本文的实验条件进行样品前处理和测定, 计算每种染料的检出限 ($SN=3$), 结果见表 2。

准确称取一空白样品 1.0 g 进行加标回收率和精密度实验, 分别添加低、中、高 3 个水平的标准溶

液，每个水平平行测定 6 次，测定结果见表 2。由表 2 可见，12 种致敏性分散染料的回收率为 73%~116%，相对标准偏差为 1.3%~12.4%，表明本方法具有可靠的准确度和精密度。

表 2 12 种致敏性分散染料的线性方程、线性范围、相关系数、检出限及回收率

Table 2 Linear equations, linear ranges, correlation coefficients, detection limits and recoveries of 12 allergenous disperse dyes

Compound	Linear equation	Linear range $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	r	Detection limit $w/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	Added $w/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	Recovery $R/\%$	RSD $s_r/\%$
Disperse blue 1	$Y=945X+468$	0.5~200	0.999 9	2.0	5.0, 20.0, 100.0	73, 73, 75	3.8, 4.6, 1.8
Disperse red 11	$Y=4360X+1540$	0.5~50	1.000 0	0.5	5.0, 20.0, 50.0	83, 75, 77	7.2, 3.5, 1.4
Disperse blue 7	$Y=705X+551$	0.5~100	0.999 3	1.0	5.0, 20.0, 100.0	92, 98, 99	5.6, 5.8, 3.7
Disperse orange 3	$Y=2210X+289$	0.5~100	0.999 9	1.0	5.0, 20.0, 100.0	106, 96, 87	4.0, 3.6, 1.3
Disperse blue 102	$Y=430X-274$	0.5~200	0.999 7	1.0	5.0, 20.0, 100.0	76, 76, 78	4.9, 4.0, 3.3
Disperse yellow 49	$Y=3560X-361$	0.5~200	0.999 0	0.5	5.0, 20.0, 100.0	102, 86, 77	6.9, 1.4, 2.5
Disperse blue 106	$Y=3640X-705$	0.5~200	0.998 3	0.2	5.0, 20.0, 100.0	97, 75, 73	6.8, 6.0, 4.9
Disperse yellow 3	$Y=8020X+3610$	0.5~200	0.999 5	0.3	5.0, 20.0, 100.0	107, 98, 87	7.3, 1.4, 2.1
Disperse brown 1	$Y=72X+861$	5.0~200	0.999 2	1.0	5.0, 20.0, 100.0	116, 116, 114	12.4, 10.0, 1.5
Disperse blue 124	$Y=1160X+344$	0.5~200	0.999 4	1.0	5.0, 20.0, 100.0	89, 86, 85	6.3, 2.7, 1.6
Disperse orange 36/37	$Y=2000X+1920$	0.5~200	0.999 6	1.0	5.0, 20.0, 100.0	97, 95, 85	7.2, 3.4, 4.7
Disperse orange 1	$Y=1590X-2610$	0.5~200	0.999 3	1.5	5.0, 20.0, 100.0	77, 76, 76	6.7, 2.8, 5.3

2.5 实际样品的测定

应用本文所建立的方法，对购自武汉市场的 5 件母婴纺织用品进行测定，其中 1 个样品检出了分散棕 1、分散蓝 3 和分散橙 36/37，其含量分别为 1 038、159、668 mg/kg。

3 结 论

分散性致敏染料在电喷雾质谱的电离过程中，多见于只形成一个子离子，从而为其定性确认带来不便。本文通过优化电离条件成功找到了 10 种致敏性分散染料的两对离子对，并确定了其丰度比，为质谱同时定性定量分析提供了有力依据。本文建立的方法前处理简捷，定性定量结果准确可靠，已成功用于实际样品的测定。

参考文献:

[1] 何瑾馨. 染料化学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 11.

[2] Oeko- Tex International. Oeko- Tex Standard 1000[S]. Ausgabe Edition, 2009.

[3] European Commission. Commission Decision of 15 May 2002 Establishing the Ecological Criteria for the Award of the Community Ecolabel to Textile Products and Amending Decision 1999/178/EC[S]. Brussels: EU Publications Office, 2002.

[4] 中国纺织工业协会. GB/T 18885-2002 生态纺织品技术要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.

[5] 陈美娟, 李亚明, 张蓉, 郝歆愚. 高效液相色谱法测定纺织品上的致敏性分散染料[J]. 染料与染色, 2006, 43(4): 51-52.

[6] 胡奇志, 黎宏彦, 李少冥. 反相高效液相色谱法测定偶氮分散染料混合物的研究[J]. 分析化学, 1994, 22(4): 429.

[7] 李懿睿, 郭卫荣. 液相色谱-质谱法快速测定纺织品中 6 种致敏性分散染料[J]. 实验室研究与探索, 2010, 29(2): 11-13.

[8] GARCÍA-LAVANDEIRA J, BLANCO E, SALGADO C, CELA R. Fast throughput, highly sensitive determination of allergenic disperse dyes in textile products by use of sample composition[J]. Talanta, 2010, 82(1): 261-269.

[9] 马强, 白桦, 王超, 张庆, 马微, 周新, 董益阳, 王宝麟. 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[J]. 分析化学, 2010, 38(1): 51-56.

[10] AHIN S, DEMIR C, GÜÇER . Simultaneous UV-V is spectrophotometric determination of disperse dyes in textile wastewater by partial least squares and principal component regression[J]. Dyes and Pigments, 2007, 73(3): 368-376.

[11] 张竹霞, 高昆玉. 高效液相色谱多波长检测分析分散染料[J]. 染料工业, 1996, 33(5): 34-37.

[12] KOH J. Alkali hydrolysis kinetics of alkaline-clearable azo disperse dyes containing a fluorosulfonyl group and their fastness properties on PET/cotton blends[J]. Dyes and Pigments, 2005, 64(12): 17-23.