

高效液相色谱-线性离子阱/静电场轨道阱质谱快速筛查 确证生态纺织品中 22 种致敏性分散染料

牛增元^{1*}, 罗 忻¹, 叶曦雯¹, 修晓丽^{1,2}, 张 丽^{1,3}, 王 新¹, 陈 静¹

(1. 山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 山东 青岛 266002; 2. 青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042; 3. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要:建立了基于高效液相色谱-线性离子阱/静电场轨道阱高分辨质谱 (HPLC-LTQ/Orbitrap MS) 快速筛查确证生态纺织品中 22 种禁用分散染料的分析方法。样品在 95 ℃ 水浴条件下经吡啶/水 (1:1, v/v) 振荡提取后, 以 CAPCELL PAK C₁₈ 色谱柱分离, 以乙腈和 5 mmol/L 乙酸铵 (含体积分数为 0.01% 的甲酸) 作为色谱流动相进行梯度洗脱, 采用正、负电喷雾 (ESI) 离子化模式, 利用一级母离子的精确质量数和保留时间对 22 种分散染料进行快速筛查, 利用碰撞诱导解离 (CID) 下得到的二级碎片离子进行确证。22 种分散染料在各自浓度范围内线性关系良好 ($r^2 > 0.99$), 方法的定量限 (LOQ) 为 0.125~2.5 mg/kg。除分散黄 49 外, 绝大多数染料在涤纶布、棉涤混纺布两种纺织品基质中的加标回收率在 65%~120% 之间, 相对标准偏差小于 15%。应用本方法对涉及多种纤维类型的 40 余件纺织品样品进行了筛查, 其中一个样品检出分散橙 37/76。该方法简便、快速, 其选择性好, 抗干扰性能好, 结果准确可靠, 可用于纺织品中分散染料的检测。

关键词: 高效液相色谱-线性离子阱/静电场轨道阱质谱; 高分辨质谱; 分散染料; 纺织品

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2015)10-1104-06

Rapid screening and identification of 22 allergenic disperse dyes in ecological textiles by high performance liquid chromatography-linear ion trap/orbitrap mass spectrometry

NIU Zengyuan^{1*}, LUO Xin¹, YE Xiwen¹, XIU Xiaoli^{1,2},

ZHANG Li^{1,3}, WANG Xin¹, CHEN Jing¹

(1. Technical Center for Inspection and Quarantine of Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China; 2. College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: A rapid screening method based on high performance liquid chromatography-linear ion trap/orbitrap high-resolution mass spectrometry (HPLC-LTQ/Orbitrap MS) for 22 disperse dyes in ecological textiles has been established. The target compounds were extracted by pyridine/water (1:1, v/v) by shaking extraction in 90 ℃ water bath. The extracts were then separated by a CAPCELL PAK C₁₈ column (100 mm×2.0 mm, 5 μm) using gradient elution with acetonitrile-5 mmol/L ammonium acetate containing 0.01% (v/v) formic acid as mobile phases, and finally analyzed by HPLC-LTQ/Orbitrap in positive and negative ESI modes. The retention time and accurate mass of parent ion were used for fast screening of 22 disperse dyes, while the confirmatory analysis was obtained by fragments generated by collision-induced dissociation (CID) MS/MS. Target analysis exhibited high mass accuracy ($< 5 \times 10^{-6}$). Each target showed a good linearity in its own concentration range and the correlation coefficient was higher than 0.99. The LOQs were 0.125–2.5 mg/kg. Except for Disperse Yellow 49, the average

* 通讯联系人. Tel: (0532) 88968060, E-mail: zyniugd@163.com.

基金项目: 质检公益性行业科研专项 (201310062); 国家质检总局科技项目 (2013IK015); 山东出入境检验检疫局科技项目 (SK200994).

收稿日期: 2015-04-28

recoveries of most disperse dyes at three spiked levels were 65%–120%, and the relative standard deviations ($n=6$) were less than 15%. The method was applied for screening 40 different kinds of textiles, and Disperse Orange 37/76 was detected in one of them. With high selectivity and strong anti-jamming ability, this method is simple, rapid, accurate, and it can be used for the inspection of disperse dyes in textiles.

Key words: high performance liquid chromatography-linear ion trap/orbitrap mass spectrometry (HPLC-LTQ/Orbitrap MS); high resolution mass spectrometry (HRMS); disperse dyes; textiles

随着经济的发展和生活水平的提高,纺织品的品质指标已从传统的实用性、美观性、耐用性向更加重视安全、环保、健康、卫生等生态指标转变。纺织品中容易误用或为追求经济利益而故意使用各种致敏性分散染料,长期穿着含有致敏性染料的服装会对人体健康造成危害,国际纺织环保协会的 Oeko-Tex® Standard 100^[1] 和欧盟委员会的 2009/567/EC 指令 (Eco-Label)^[2] 共禁止生态纺织品中使用 22 种有害分散染料。建立针对纺织品中分散染料的高灵敏度、高通量检测方法,对保护人类健康和生态环境具有重要意义。

有关纺织品中致敏性分散染料的检测方法有高效液相色谱法 (HPLC)^[3], 高效液相色谱-质谱法 (HPLC-MS)^[4] 和高效液相色谱-串联质谱法 (HPLC-MS/MS)^[5-7] 等。分散染料成分复杂,可能既含有染料化合物本身,又含有目标物的同分异构体,还含有未反应的中间体和大量助剂等。同时,纺织品纤维种类繁多,加工过程中的助剂对分析干扰大,因此采用色谱-质谱联用技术成为目前染料准确定性定量的可靠手段。本文应用的 Orbitrap 高分辨质谱具有分辨率高、质量精确度好、抗基质干扰能力强等优势,样品只需简单净化,甚至无需净化即可上机分析。该技术目前已广泛应用于环境样品分析^[8,9]、脂质分析^[10]、药物控制^[11] 和食品安全^[12-15] 等领域的检测研究,但将 Orbitrap 应用于纺织品中有害物质的检测还很少见^[16-19]。

本文建立了 HPLC-linear ion trap (LTQ)/Orbitrap 高分辨质谱筛查确证纺织品中 22 种禁用分散染料的分析方法。方法简便、快速,选择性和灵敏度高,适用于生态纺织品中多种分散染料的同时检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ACQUITY Ultra Performance LC 超高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司), LTQ-Orbitrap XL 线性

离子阱-静电场轨道阱组合质谱仪 (美国 Thermo 公司); SHA-B 型恒温振荡器 (国华仪器); MS 3 basic 漩涡振荡器 (德国 IKA 公司); 0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜 (DIKMA 公司); 实验用水均为超纯水 (Millipore 公司); 甲醇、乙腈 (色谱纯, Merck 公司); 甲酸 (色谱纯, Fluka 公司); 乙酸铵 (色谱纯, Mallinckrodt Baker 公司); 吡啶 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

分散蓝 3 (纯度 20%)、分散橙 1 (纯度 25%)、分散橙 3 (纯度 90%)、分散红 1 (纯度 95%)、分散黄 9 (纯度 99.6%)、分散蓝 106、分散蓝 124、分散橙 37/76 和分散红 11 购自美国 Sigma-Aldrich 公司; 分散蓝 1 (纯度 30.0%)、分散蓝 7 (纯度 78.0%)、分散蓝 26 (纯度 53%)、分散蓝 35 (纯度 60%)、分散蓝 102 (纯度 100.0%)、分散黄 1 (纯度 80.0%)、分散黄 3 (纯度 30%)、分散黄 49 (纯度 81.0%)、分散黄 23 (纯度 99.0%) 和分散橙 149 (纯度 96.0%) 购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; 分散棕 1、分散红 17 和分散黄 39 购自 Bruno Ludewig 公司。分别准确称取适量的各染料标准品,用甲醇溶解并定容,配制成有效质量浓度为 200 mg/L 的标准储备液,于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下避光保存。使用时用甲醇/水 (1:1, v/v) 逐级稀释成混合标准中间液。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

参照 ISO 标准^[20] 方法:准确称取 0.5 g 纺织品试样 (剪碎至 5 mm×5 mm 以下,精确到 0.01 g), 置于 40 mL 具塞玻璃瓶中,加入 20 mL 吡啶/水 (1:1, v/v), 在 95 $^{\circ}\text{C}$ 、150 r/min 条件下水浴振荡 30 min,冷却至室温,静置。准确移取 80 μL 上清液,用甲醇/水 (1:1, v/v) 稀释至 1 mL,过 0.22 μm 聚四氟乙烯 (PTFE) 滤膜,待上机分析测定。

1.2.2 色谱条件

日本资生堂 CAPCELL PAK C₁₈ 色谱柱 (100 mm×2.0 mm, 5 μm); 流动相 A 为 5 mmol/L 乙酸铵水溶液 (含 0.01% (v/v) 甲酸), B 为乙腈; 线性

梯度洗脱程序:0~2.00 min, 90% A~40% A; 2.00~7.00 min, 40% A~10% A, 并保持 3 min; 10.00~10.10 min, 10% A~90% A, 保持至 15 min。流速:0.25 mL/min;柱温:30 ℃;样品室温度:15 ℃;进样量:10 μL。

1.2.3 质谱条件

可加热的电喷雾离子源(HESI-II);毛细管温度为 350 ℃,鞘气(N₂)压力为 2.067×10⁵ Pa(即 30 arb),辅助气(N₂)流量为 3.3 L/min(即 10 arb)。

ESI 正离子模式:喷雾电压为 3 kV,毛细管电压为 30 V,管透镜电压(tube lens)为 80 V;ESI 负离子模式:喷雾电压为-2.5 kV,毛细管电压为-10 V,管透镜电压为-50 V。正、负离子模式分别采集数据。一级质谱全扫描:*m/z* 150~550,分辨率(*R*)为 30 000;二级质谱碰撞诱导解离(CID)碎片扫描:*R*为 15 000, CID 归一化碰撞能量为 35%。化合物筛选的离子提取窗口宽度为 5×10⁻⁶(5 ppm)。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

本文采用反相色谱进行分离,流动相选用乙腈为有机相,分别考察了不同 pH 值的乙酸铵缓冲溶液为水相时的影响。比较了 5 mmol/L 乙酸铵(pH 约为 6.38), 5 mmol/L 乙酸铵(含 0.01% (v/v) 甲

酸,pH 约为 4.45)和 5 mmol/L 乙酸铵(含 0.1% (v/v) 甲酸,pH 约为 3.26)在正、负离子质谱模式下对 22 种分散染料色谱行为和离子化效果的影响。结果表明,以乙腈-5 mmol/L 乙酸铵(含 0.01% (v/v) 甲酸)为流动相时获得了最优的色谱峰形及质谱响应。在优化的色谱条件下,22 种分散染料的保留时间见表 1,提取离子色谱图见图 1。

2.2 质谱参数的确定

将 22 种分散染料通过流动注射泵注入 Orbitrap 高分辨质谱,选择适合的离子模式和丰度较高的准分子离子峰。除分散黄 1 和分散黄 9 外,其他 20 种染料在正离子模式下均有较强的质谱响应,母离子为[M+H]⁺;而分散黄 1 和分散黄 9 仅在负离子模式有质谱响应,母离子为[M-H]⁻。在 1.2.3 节的条件下,基于化合物加合离子的精确质量数和保留时间建立筛查列表,22 种分散染料的一级质谱母离子和通过 Mass Frontier 软件模拟碰撞推导出的二级质谱 CID 主要碎片离子信息见表 1。采用二级碎片离子的理论精确质量数进行化合物确证,极大地提高了定性的准确性。

2.3 方法评价

采用 Orbitrap 高分辨质谱对 22 种分散染料进行定量分析,根据各化合物的响应情况,将 22 种分散染料的标准溶液用甲醇/水(1:1,v/v)稀释成系

表 1 22 种分散染料的色谱、质谱分析参数
Table 1 Liquid chromatographic and mass spectrometric parameters of the 22 disperse dyes

No.	Dye	Retention time/min	Molecular formula	Precursor	Theoretical <i>m/z</i> of precursor	Deduced major fragment ion	Theoretical <i>m/z</i> of fragment
1	Disperse Blue 1	2.86	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ O ₂	[M+H] ⁺	269.10330	[C ₈ H ₅ O ₂ N ₂] ⁺	161.03455
2	Disperse Blue 3	3.24	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₃	[M+H] ⁺	297.12337	[C ₁₅ H ₁₂ O ₂ N ₂] ⁺	252.08933
3	Disperse Blue 7	2.96	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₆	[M+H] ⁺	359.12376	[C ₁₆ H ₁₄ O ₅ N ₂] ⁺	314.08972
4	Disperse Blue 26	5.88	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄	[M+H] ⁺	299.10263	[C ₁₅ H ₁₂ O ₄ N ₂] ⁺	284.07916
5a	Disperse Blue 35a	4.84	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₄	[M+H] ⁺	285.08698	[C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₄] ⁺	270.06351
5b	Disperse Blue 35b	6.24	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄	[M+H] ⁺	299.10263	[C ₁₅ H ₁₂ O ₄ N ₂] ⁺	284.07916
6	Disperse Blue 102	3.34	C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₄ S	[M+H] ⁺	366.12305	[C ₁₂ H ₁₈ O ₂ N] ⁺	208.13320
7	Disperse Blue 106	3.80	C ₁₄ H ₁₇ N ₅ O ₃ S	[M+H] ⁺	336.11249	[C ₁₁ H ₁₆ ON] ⁺	178.12264
8	Disperse Blue 124	4.91	C ₁₆ H ₁₉ N ₅ O ₄ S	[M+H] ⁺	378.12305	[C ₁₃ H ₁₈ O ₂ N] ⁺	220.13320
9	Disperse Brown 1	3.98	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₄ O ₄	[M+H] ⁺	433.02316	[C ₁₃ H ₁₀ O ₃ N] ⁺	228.06552
10	Disperse Orange 1	6.26	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₂	[M+H] ⁺	319.11895	[C ₁₂ H ₁₁ N] ⁺	169.08860
11	Disperse Orange 3	4.06	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂	[M+H] ⁺	243.08765	[C ₆ H ₄ O ₂ N ₃] ⁺	150.02980
12	Disperse Orange 37/76	5.72	C ₁₇ H ₁₅ Cl ₂ N ₅ O ₂	[M+H] ⁺	392.06756	[C ₁₅ H ₁₃ O ₂ N ₄ Cl ₂] ⁺	351.04101
13	Disperse Red 1	4.36	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₃	[M+H] ⁺	315.14517	[C ₉ H ₁₂ N] ⁺	134.09642
14	Disperse Red 11	3.31	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₃	[M+H] ⁺	269.09207	[C ₁₄ H ₁₀ O ₃ N ₂] ⁺	254.06859
15	Disperse Red 17	3.53	C ₁₇ H ₂₀ N ₄ O ₄	[M+H] ⁺	345.15573	[C ₁₀ H ₁₄ ON] ⁺	164.10699
16	Disperse Yellow 1	4.45	C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₅	[M-H] ⁻	274.04694	[C ₁₂ H ₆ O ₄ N ₃] ⁻	256.03638
17	Disperse Yellow 3	4.04	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	[M+H] ⁺	270.12370	[C ₈ H ₁₀ ON ₂] ⁺	150.07876
18	Disperse Yellow 9	4.52	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₄	[M-H] ⁻	273.06293	[C ₁₂ H ₇ O ₃ N ₄] ⁻	255.05236
19	Disperse Yellow 39	4.27	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	[M+H] ⁺	291.11280	[C ₁₆ H ₁₁ O ₂ N ₂] ⁺	263.08150
20	Disperse Yellow 49	4.75	C ₂₂ H ₂₂ O ₂ N ₄	[M+H] ⁺	375.18155	[C ₁₇ H ₁₈ O] ⁺	238.13522
21	Disperse Orange 149	7.46	C ₂₅ H ₂₆ N ₆ O ₃	[M+H] ⁺	459.21392	[C ₂₂ H ₂₁ O ₃ N ₆] ⁺	417.16696
22	Disperse Yellow 23	6.10	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O	[M+H] ⁺	303.12404	[C ₁₂ H ₆ N ₂] ⁺	181.07602

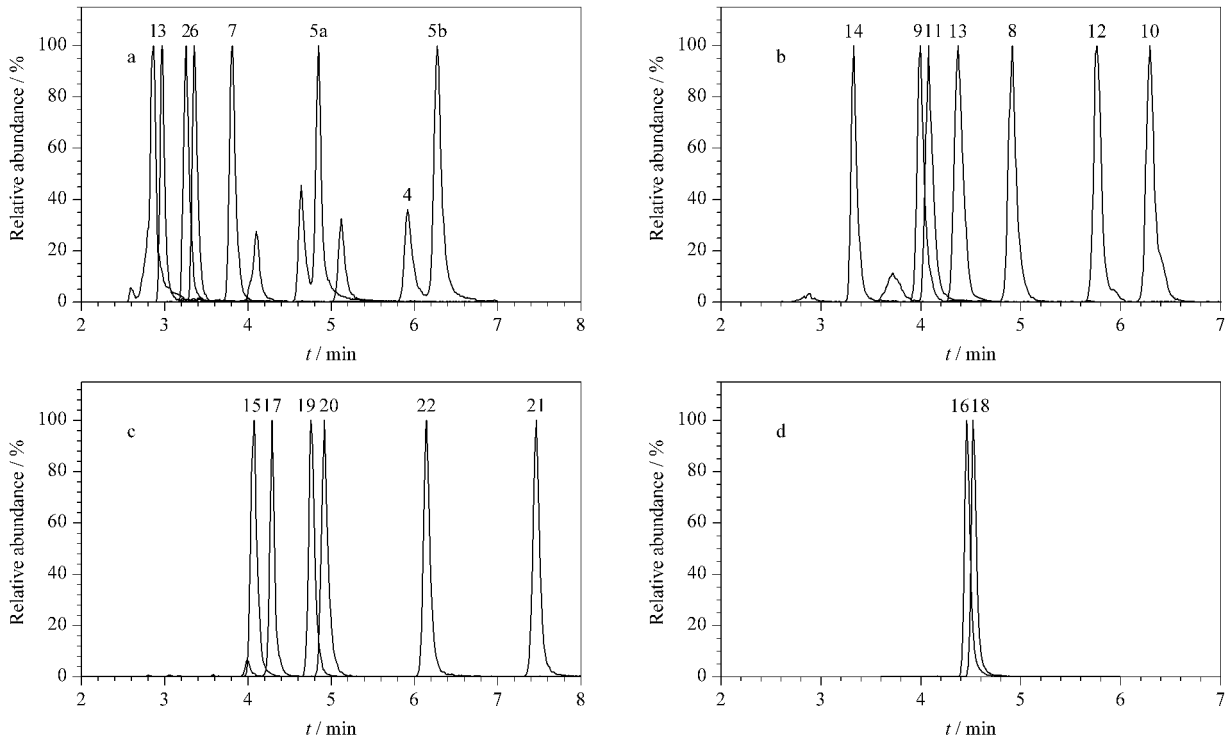


图 1 22 种分散染料的(a、b、c) 正离子模式和(d) 负离子模式下的离子提取色谱图
Fig. 1 Extracted ion chromatograms of the 22 disperse dyes in (a, b, c) positive ionization mode
and (d) negative ionization mode

For peak identifications, see Table 1.

列标准工作液,根据标准溶液的浓度和峰面积绘制标准曲线,发现部分染料在质量浓度超过 100 ng/mL 时呈抛物线关系,该现象有可能是阱容量饱和和导致的。由于高分辨质谱提取离子的精确质量数,故其基线噪声极低,以 10 倍信噪比计算得到的定量限与方法的实际值可能存在差距。本实验参考已有报道^[22,23],用空白基质的提取液逐级稀释标准溶液至仪器所能检出的最低浓度,将该浓度进行换算后,得到方法的定量限。22 种分散染料的线性范围、相关系数及定量限见表 2。

选取日常生活中常见的涤纶布、棉涤混纺布等 2 种材料作为纺织品代表基质,依据 Oeko 标准^[1]对纺织品中致敏染料检测定量限的规定 (50 mg/kg),并参考欧盟 2002/657 指令^[21]对方法验证的相关要求,在空白样品中进行了 25、50、100 mg/kg 等 3 个水平的加标回收试验,每个水平进行 6 次重复实验,测得 2 种不同纺织品纤维中绝大多数分散染料的回收率范围为 65%~120%,相对标准偏差小于 15% (见表 3)。

另外,由于分散黄 49 的添加回收率低于 10%,以直接向提取溶剂中(无基质)加入一定量标准溶液的方式分别考察了分散黄 49 在(a) 甲醇超声法、(b) 吡啶/水超声法、(c) 甲醇水浴振荡法和(d) 吡

表 2 22 种分散染料的线性范围、相关系数(r^2) 和定量限
Table 2 Linear ranges, correlation coefficients (r^2) and LOQs of the 22 disperse dyes

Dye	Linear range/(mg/kg)	r^2	LOQ/(mg/kg)
Disperse Blue 1	0.125–25	0.9995	0.125
Disperse Blue 3	0.25–25	0.9995	0.25
Disperse Blue 7	1–50	0.9993	1
Disperse Blue 26	2.5–50	0.9994	2.5
Disperse Blue 35a	1–50	0.9996	1
Disperse Blue 35b	0.5–50	0.9994	0.5
Disperse Blue 102	1–50	0.9997	1
Disperse Blue 106	0.125–62.5	0.9986	0.125
Disperse Blue 124	0.5–50	0.9999	0.5
Disperse Brown 1	1–50	0.9999	1
Disperse Orange 1	0.5–50	0.9995	0.5
Disperse Orange 3	0.5–25	0.9995	0.5
Disperse Orange 37/76	1–25	0.9999	1
Disperse Red 1	0.25–25	0.9992	0.25
Disperse Red 11	0.5–50	0.9989	0.5
Disperse Red 17	0.25–50	0.9994	0.25
Disperse Yellow 1	0.5–25	0.9995	0.5
Disperse Yellow 3	0.25–25	0.9977	0.25
Disperse Yellow 9	0.5–25	0.9999	0.5
Disperse Yellow 39	0.5–50	0.9984	0.5
Disperse Yellow 49	0.25–50	0.9999	0.25
Disperse Orange 149	0.5–50	0.9999	0.5
Disperse Yellow 23	0.5–50	0.9991	0.5

表 3 纺织品中 22 种分散染料的添加回收率结果 (n=6)
Table 3 Results of recoveries for the 22 disperse dyes spiked in textile samples (n=6)

Dye	Spiked/ (mg/kg)	Polyester		Cotton polyester blended fiber		Dye	Spiked/ (mg/kg)	Polyester		Cotton polyester blended fiber	
		Recovery/ %	RSD/ %	Recovery/ %	RSD/ %			Recovery/ %	RSD/ %	Recovery/ %	RSD/ %
Disperse Blue 1	25	73.09	7.33	78.78	5.31	Disperse Orange 37/76	25	78.84	5.42	68.24	2.98
	50	71.93	1.16	71.39	2.30		50	82.92	3.29	99.62	3.58
	100	95.58	6.98	102.69	6.19		100	81.61	6.16	90.41	9.62
Disperse Blue 3	25	86.99	5.01	71.36	3.04	Disperse Red 1	25	80.11	2.92	79.36	2.49
	50	94.31	1.51	95.89	1.51		50	80.85	1.33	81.74	1.35
	100	97.93	1.49	104.88	1.32		100	95.50	2.80	108.35	1.26
Disperse Blue 7	25	81.30	10.73	88.14	5.35	Disperse Red 11	25	85.97	5.51	79.33	3.85
	50	100.13	2.54	125.96	1.80		50	88.89	2.97	94.14	3.30
	100	91.74	1.53	112.79	2.16		100	99.04	1.31	100.09	2.13
Disperse Blue 26	25	97.30	4.65	115.57	3.47	Disperse Red 17	25	90.40	5.47	81.97	3.81
	50	104.58	2.84	100.68	2.64		50	89.42	1.03	89.10	0.83
	100	110.13	5.11	114.59	3.19		100	104.84	2.43	107.04	1.51
Disperse Blue 35a	25	85.19	9.90	82.70	7.95	Disperse Yellow 1	25	72.78	11.32	80.75	7.59
	50	80.15	2.45	82.97	1.43		50	93.13	5.78	97.80	4.64
	100	115.77	2.01	110.70	3.88		100	106.00	0.80	105.95	4.80
Disperse Blue 35b	25	84.89	10.13	83.53	9.36	Disperse Yellow 3	25	89.92	4.32	87.72	1.67
	50	95.08	3.61	93.30	2.03		50	87.63	2.66	87.10	2.51
	100	111.49	2.40	110.92	2.00		100	98.80	2.25	92.57	3.98
Disperse Blue 102	25	88.06	2.21	91.03	4.02	Disperse Yellow 9	25	106.63	3.34	104.77	3.85
	50	77.97	2.73	77.63	3.04		50	94.88	6.05	102.04	4.19
	100	99.40	3.43	100.99	1.57		100	105.45	2.57	105.48	4.24
Disperse Blue 106	25	89.52	2.67	88.27	0.85	Disperse Yellow 39	25	80.88	4.59	84.34	5.28
	50	87.00	2.21	85.89	2.56		50	98.47	4.13	97.99	6.48
	100	101.52	4.64	101.11	1.35		100	104.13	3.10	128.57	2.26
Disperse Blue 124	25	63.33	3.98	64.10	3.07	Disperse Yellow 49	25	7.97	13.00	7.96	7.87
	50	67.33	13.13	53.58	11.71		50	7.46	14.08	7.02	11.70
	100	78.74	14.42	70.76	9.35		100	9.07	12.72	9.09	13.31
Disperse Brown 1	25	82.81	3.22	79.94	3.90	Disperse Orange 149	25	79.13	2.11	80.59	4.74
	50	91.72	1.18	89.27	0.92		50	71.29	2.34	74.55	6.89
	100	105.49	6.10	110.52	1.50		100	84.28	8.04	80.62	6.68
Disperse Orange 1	25	99.27	2.15	93.23	3.06	Disperse Yellow 23	25	86.51	6.07	76.50	6.50
	50	114.00	2.65	118.09	1.58		50	89.78	2.91	88.80	2.73
	100	109.42	2.79	110.69	2.73		100	117.95	2.34	125.35	2.56
Disperse Orange 3	25	82.61	6.99	79.67	4.10						
	50	96.13	6.13	98.26	4.40						
	100	107.76	4.14	103.74	3.94						

吡啶/水水浴振荡提取法(本方法)下的添加回收率,其中超声法的温度 70 为 ℃,水浴振荡法为 95 ℃,提取完毕后,观察提取液的颜色变化,a、b 和 c 方法的提取液颜色为淡黄色,而本方法的提取液变为无色,所得实验结果见图 2。

根据图 2, a、b、c 方法下分散黄 49 的回收率均在 90% 以上,而 d 方法下分散黄 49 在吡啶/水溶液中仅能回收 6% 左右,表明分散黄 49 在温度为 95 ℃ 的吡啶/水溶液中可能发生分解或转化,但由于分散黄 49 的定量远低于法规要求的定量限(见表 2),因此,若在 d 条件下检出分散黄 49,则可以采用 a、b、c 中任一方法复验得到准确可靠的定量结果。

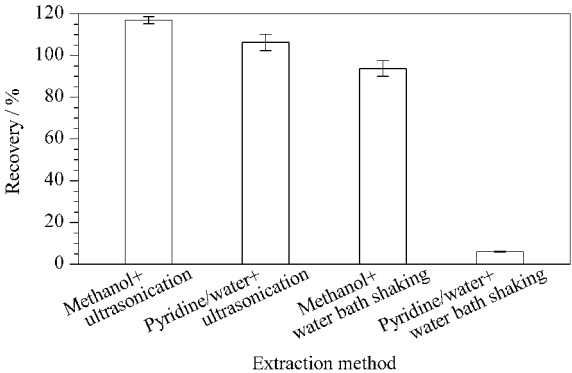


图 2 分散黄 49 在 4 种不同提取方法下的回收率 (n=3)
Fig. 2 Recoveries of Disperse Yellow 49 with four different extraction methods (n=3)

2.4 实际样品的检测

运用本方法对涉及各种纤维类型的 40 余件纺织品样品进行了 22 种分散染料的快速筛查检测,其中一个样品检出分散橙 37/76,含量为 15.8 mg/kg。样品中分散橙 37/76 的一级离子提取色谱图见图 3a。首先,通过母离子精确质量数和保留时间与表 1 中标准值比对,初步确认检出化合物为分散橙 37/76。然后,将母离子在二级质谱归一化能量为 35% 的 CID 碰撞质谱图(见图 3b)与分散橙 37/76 标准品的 CID 碰撞能量图比较,两者二级碎片离子精确质量数的相对标准偏差为 0.6×10^{-6} (0.6 ppm),最终确证检出化合物为分散橙 37/76。

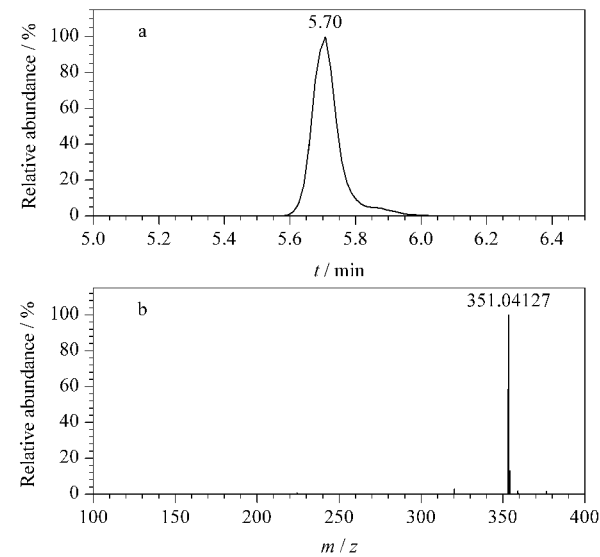


图 3 实际样品中分散橙 37/76 的 (a) 离子提取色谱图和 (b) 二级 CID 碰撞质谱图

Fig. 3 (a) Extracted ion chromatogram and (b) CID mass spectrum (MS²) of Disperse Orange 37/76 in a real sample

3 结论

本研究建立的纺织品中分散染料的高效液相色谱-线性离子阱/静电场轨道阱高分辨质谱筛查和确证方法具有简便、快速、高通量的优点,其选择性高,抗干扰性能好,定性结果准确可靠,目前已应用于纺织品样品的日常检测中。

参考文献:

[1] Oeko-Tex®-International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology. Oeko-Tex Standard 100. (2014-12-24). <https://www.oeko-tex.com/en/manufacturers/manufacturers.xhtml>

[2] European Communities. Commission Decision of 9 July 2009 Establishing the Ecological Criteria for the Award of the Community Eco-label for Textile Products (2009/567/EC). (2009-07-09). <http://eur-lex.europa.eu/search.html?qid=1435755118480&text=2009/567/EC&scope=EURLEX&type=quick&lang=en>

[3] BS EN 71-10; 2005

[4] GB/T 20383-2006

[5] García-Lavandeira J, Blanco E, Salgado C, et al. Talanta, 2010, 82: 261

[6] Fang H W, Chen X, Lu Y P, et al. Journal of Instrumental Analysis (方慧文, 陈曦, 卢跃鹏, 等. 分析测试学报), 2010, 29(12): 1178

[7] Zhao S H, Wu G, Wu J J, et al. Textile Standard and Quality (赵珊红, 吴刚, 吴俭俭, 等. 纺织标准与质量), 2010(2): 37

[8] Yang C, Zhao J H, Wang J, et al. J Chromatogr A, 2013, 1300: 38

[9] DeArmond P D, DiGoregorio A L. J Chromatogr A, 2013, 1305: 154

[10] Schuhmann K, Herzog R, Schwudke D, et al. Anal Chem, 2011, 83: 5480

[11] Guo C C, Shi F, Jiang S, et al. J Chromatogr B, 2014, 967: 174

[12] Jia W, Chu X G, Ling Y, et al. J Chromatogr A, 2014, 1336: 67

[13] Jia W, Chu X G, Ling Y, et al. J Chromatogr A, 2014, 1347: 122

[14] Lehner S M, Neumann N K N, Sulyok M, et al. Food Addit Contam, 2011, 28: 1457

[15] Quifer-Rada P, Vallverdú-Queralt A, Martínez-Huélamo M, et al. Food Chem, 2015, 169: 336

[16] Zhang L, Luo X, Niu Z Y, et al. J Chromatogr A, 2015, 1386: 22

[17] Xiu X L, Luo X, Niu Z Y, et al. Chinese Journal of Chromatography (修晓丽, 罗忻, 牛增元, 等. 色谱), 2013, 31(10): 961

[18] Ye X W, Peng Y, Niu Z Y, et al. Chinese Journal of Chromatography (叶曦雯, 彭燕, 牛增元, 等. 色谱), 2014, 32(9): 1015

[19] Peng Y, Ye X W, Niu Z Y, et al. Chinese Journal of Chromatography (彭燕, 叶曦雯, 牛增元, 等. 色谱), 2015, 33(4): 377

[20] ISO 16373-2-2014

[21] European Communities. Commission Decision of 12 August 2002 Implementing Council Directive 96/23/EC Concerning the Performance of Analytical Methods and the Interpretation of Results. Official Journal of the European Communities. 2002/657/EC. (2002-08-12). <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32002D0657>

[22] Domènech A, Francisco N C, Palacios O, et al. J Chromatogr A, 2014, 1328: 16

[23] Choi J H, Lamshöft M, Zühlke S, et al. Biomed Chromatogr, 2014, 28: 751