

液相色谱-串联质谱法测定纺织品中 10 种致敏性分散染料

李懿睿, 郭卫荣

(上海计量测试技术研究院理化分析室, 上海 201203)

Determination of Ten Sensitizing Disperse Dyes in Textile Using High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

LI Yi-rui, GUO Wei-rong

(Shanghai Institute of Measurement and Testing Technology, Shanghai 201203, China)

Abstract: A high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric method(HPLC-MS/MS) was developed for the simultaneous determination of ten sensitizing disperse dyes in textile. The sample was extracted by methanol, and determined by high performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. The results indicate that the method is easier, faster and more sensitive by mass spectrometry as detector. The linear range is 1-100 mg·L⁻¹.

Key words: high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry(HPLC-MS/MS); textile; sensitizing disperse dyes

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0226-02

致敏性分散染料是指会对人体或动物体的皮肤和呼吸器官等引起过敏作用的染料, 广泛应用于纺织品, 皮革制品等的染色和印花工艺。Oeko-Text Standard 100 (2006 年版) 标准将 20 种致敏性分散染料列为生态纺织品的监控项目, 并规定产品上的致敏性分散染料含量不得超过 0.006%^[1]。我国于 2002 年颁布了 GB/T 18885-2002 《生态纺织品技术要求》, 对致敏性分散染料做出了同样的限量要求。

目前, 致敏性分散染料的检测方法主要是高效液相色谱法和高效液相色谱-质谱联用法。此类染料的品种繁多, 同分异构体比较常见和商品化的标准品纯度较低, 这些都给检测工作带来了诸多困难。为了提高检测方法的选择性、灵敏度和分析速度, 使用高效液相色谱-质谱联用技术已经成为致敏性分散染料检测的趋势。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

2695 分离单元: 美国 Waters 公司产品; Quattro Premier XE 质谱仪: 美国 Waters 公司产品; 电子天平 (赛多利斯)。甲醇 (色谱纯, Merck); 甲酸 (色谱纯, Tedia); 实验用水为去离子水; 致敏性分散染料标准品为本实验室纯化, 含量均大于 99%; 其他试剂均为分析纯。

1.2 样品提取

将纺织品样品剪成小于 0.5 cm×0.5 cm 的碎块, 称取约 0.5 g 试样置于 100 mL 锥形瓶内, 准确加入 50 mL 甲醇, 超声提取 30 min, 提取液用 0.22 μm 滤膜过滤, 供上机测定。

基金项目: 上海市科委资助 (071422008)

作者简介: 李懿睿 (1981~), 男 (汉族), 黑龙江人, 工程师, 从事痕量有机物的检测方法研究。E-mail: liyirui1981@126.com

1.3 仪器条件

1.3.1 色谱条件 Waters Xbridge C₁₈ 色谱柱 (150 mm×2.1 mm×5 μm); 流动相 A: 0.1% 甲酸水溶液, 流动相 B: 甲醇; 梯度洗脱: 0~10 min, 35%~5% A, 10~15 min, 5% A; 流速 0.2 mL·min⁻¹; 柱温 30 °C; 进样量 10 μL。

1.3.2 质谱条件 电喷雾离子化源 (ESI), 多反应离子监测 (MRM), 毛细管电压 3.0 kV, 离子源温度 110 °C, 脱溶剂温度 350 °C, 脱溶剂气流量 800 L·h⁻¹, 锥孔气流量 50 L·h⁻¹, 光电倍增器电压 650 V, 监测离子、锥孔电压等分析参数列于表 1。

表 1 10种致敏性分散染料HPLC-MS/MS的分析参数

染料名称	保留时间/min	电离模式	锥孔电压/V	母离子/ (m/z)	子离子/ (m/z)
Disperse red 11	4.35	ESI+	25	269	254
Disperse yellow 9	4.68	ESI-	20	273	210
Disperse yellow 1	5.63	ESI-	20	274	244
Disperse orange 3	6.60	ESI+	40	243	122
Disperse yellow 49	7.15	ESI+	15	375	238
Disperse red 17	7.32	ESI+	45	345	164
Disperse yellow 3	8.28	ESI+	35	270	107
Disperse red 1	8.72	ESI+	30	315	134
Disperse brown 1	8.98	ESI+	20	433	197
Disperse orange 1	11.60	ESI+	20	319	169

2 结果与讨论

2.1 色谱分离条件的选择

在本实验中, 10种致敏性分散染料的极性、溶解性等性质相差较大, 从而增加了分离条件的选择难度。本实验采用Waters公司的Xbridge MS C₁₈柱, 并研究了流动相组成对各目标物的峰形和电离行为的影响。结果发现, 在甲醇-水系统中, 添加0.1%的甲酸有助于待测物分子离子峰的形成, 故实验最终选择0.1%甲酸水溶液-甲醇作为流动相, 梯度洗脱。

2.2 样品前处理条件的选择

目前, 分散染料的提取方法^[2-3]大多采用模拟汗液、乙腈、甲醇等有机溶剂进行萃取。本实验分别用上述溶剂对目标物进行提取, 通过试验发现, 乙腈并不能对其进行有效的提取, 而模拟汗液的制备又比较繁琐, 所以最终选择用甲醇进行提取, 这样既可满足对分散染料的提取, 又可满足流动相的兼容性。

2.3 线性关系、回收率和精密度

按1.3进行测定, 取10种致敏性分散染料, 用甲醇配成混合标准工作溶液, 绘制标准曲线。结果表明, 10种分散染料在质量浓度范围为1~100 mg·L⁻¹时线性关系良好, 可以满足定量分析的需要。

在空白纺织品样品中添加不同水平的分散染料的混合标准溶液, 按1.2所述进行添加试验, 每个添加水平平行测定6次。结果表明, 6种分散染料的添加水平为1~100 mg·L⁻¹时, 回收率均大于90%, 相对标准偏差 (RSD) 小于5%。

3 结论

本方法经过添加回收试验和大量实际样品检测的验证, 具有简便快速、选择性好、回收率高、结果准确等特点, 可满足国内外对相关致敏性分散染料的法规要求, 适用于纺织品中针对致敏性分散染料多组分残留量的快速、高灵敏度的检测分析。