

纺织品中23种致敏致癌性染色剂的定量分析检测

Simultaneous 23 sensitized carcinogenic stains by LC-MS /MS

刘青¹, 熊增星², 杨总¹, 刘冰洁¹, 郭立海¹

Liu Qing¹, Xiong², Xengxing¹, Yang Zong¹, Liu Bingjie¹, Guo Lihai¹

SCIEX, China¹

food inspection and testing Jiangxi province²

关键词: Stains, Sensitized carcinogenic

引言

致癌染料是指还原后可以产生致癌芳香胺, 或者本身即属于致癌芳香胺或含有致癌芳香胺, 在与人体的接触过程中可以诱发癌变的染料。致敏染料是指会引起人体或动物皮肤、呼吸道或黏膜过敏的染料。目前致癌染料、致敏染料的检测多采用高效液相色谱法, 液相法存在着检出限普遍较高, 并且存在着严重的基质干扰, 高效液相色谱-三重四极杆质谱技术具有更高的灵敏度和选择性。三重四极杆质谱主要通过多反应监测(MRM)模式, 扫描特定的母离子/子离子对, 从而大大减少干扰, 从而实现对样品的准确定性和定量分析。

本文采用LC-MS方法建立了纺织品中23种致敏、致癌染色剂的检测方法, 该方法有如下几点优势:

- 种类齐全, 灵敏度高:** 21种致敏致癌染色剂定量限0.1 µg/kg, 分散蓝 35定量限0.5 µg/kg和分散蓝 1定量限1 µg/kg远低于GB/T 18885-2009规定的 5×10^4 µg/kg的要求;
- 回收率高, 稳定性好:** 纺织材料做 0.5 µg/kg加标回收实验, 并同时进行了6个平行加标实验, 结果表明回收率在90%~110%, 相对标准偏差小于2.5%;
- 效率高:** 一针进样正负同时检测23种致敏、致癌染色剂, 省时省力;

1. 实验方法

1.1 样品前处理

试样取纺织品面积为20 cm × 20 cm, 质量大于50 g, 剪碎, 称

取约5.0 g试样, 精确至0.1 g, 置于50 mL聚丙烯具塞离心管中, 加入20 mL 80%乙腈-水, 涡旋混匀30 s, 于4000 r/min离心5 min, 取上清液过0.22 µm有机滤膜, 上机检测。

1.2 液相色谱条件

- 色谱柱: 反相C18色谱柱 (2.1 × 100 mm, 1.7 µm)
- 柱温: 40 °C;
- 流速: 0.3 mL/min;
- 流动相: A相: 水 (5 mM 甲酸铵+0.01%甲酸) B相: 乙腈
- 液相梯度洗脱 (表1)

表1. 液相梯度洗脱

时间(min)	A%	%B
0.01	95	5
3	50	50
10	5	95
13	5	95
13.01	95	5
15	95	5

1.3 质谱条件

- 离子源: 电喷雾电离 (electrospray ionization, ESI);
- 扫描模式: 正负同时扫描; 多反应监测 (MRM);

c) 离子源参数: 喷雾电压 (IS): 5500/-4500 V; 气帘气 CUR: 40 psi; 碰撞气 CAD: Medium; 喷雾气GS1: 40 psi; 辅助加热气GS2: 40 psi; 源温度 TEM: 550°C;

d) 离子对信息 (表2)

表2. 离子对信息

母离子 (m/z, Da)	子离子 (m/z, Da)	离子名称	去簇电压 (V)	碰撞能量 (eV)
268.9	107.1	分散蓝1 1	110	50
268.9	160.8	分散蓝1 2	110	50
297.1	252.2	分散蓝3 1	56	25
297.1	235	分散蓝3 2	56	47
359.1	283	分散蓝7 1	61	45
359.1	314	分散蓝7 2	61	23
299	284.2	分散蓝26 1	110	29
299	267.1	分散蓝26 2	100	40
285	269.9	分散蓝35 1	105	33
285	185	分散蓝35 2	105	15
366.1	208.2	分散蓝102 1	56	23
366.1	147	分散蓝102 2	56	23
336	178.3	分散蓝106 1	61	23
336	118	分散蓝106 2	61	61
378.1	220.2	分散蓝124 1	71	21
378.1	160	分散蓝124 2	71	29
319.1	169.3	分散橙1 1	61	33
319.1	181	分散橙1 2	61	47
243.1	150.1	分散橙3 1	41	21
243.1	92.1	分散橙3 2	41	35
392	351.1	分散橙37/76/59 1	51	27
392	133.1	分散橙37/76/59 2	51	51
459	398.9	分散橙149 1	90	29

母离子 (m/z, Da)	子离子 (m/z, Da)	离子名称	去簇电压 (V)	碰撞能量 (eV)
243.1	150.1	分散橙149 2	41	21
433	197.1	分散棕1 1	76	41
433	153.1	分散棕1 2	76	57
315.1	134.2	分散红1 1	56	35
315.1	255.2	分散红1 2	56	41
269	226.2	分散红11 1	71	41
269	254.1	分散红11 2	71	35
345.1	164.1	分散红17 1	76	37
345.1	177.1	分散红17 2	76	41
270.1	107	分散黄3 1	46	37
270.1	108.2	分散黄3 2	46	41
265.2	249.2	分散黄39 1	70	45
265.2	120.1	分散黄39 2	70	55
375.1	238.3	分散黄49 1	46	21
375.1	208.1	分散黄49 2	46	55
303.2	77.1	分散黄23 1	51	47
303.2	50	分散黄23 2	51	107
329.3	313.2	孔雀石绿 1	101	53
329.3	208	孔雀石绿 2	101	46
274	244	分散黄1 1	-45	-22
274	165.9	分散黄1 2	-45	-16
273	226	分散黄9 1	-40	-36
273	242	分散黄9 2	-40	-32

2 实验结果

2.1 方法重复性考察：21种致敏致癌染色剂浓度0.1 ng/mL，分散蓝 35 浓度0.5 ng/mL和分散蓝 1浓度 1 ng/mL浓度下连续进样6针，所有化合峰面积RSD<2.5%（表3）。

表3. 23 种致敏致癌染色剂重复性

化合物名称	浓度 (ng/mL)	重复进样次数	相对标准偏差%
分散蓝 1	1	6	2.15
分散蓝 3	0.1	6	1.67
分散蓝 7	0.1	6	2.31
分散蓝 26	0.1	6	2.12
分散蓝 35	0.2	6	2.23
分散蓝 102	0.1	6	1.67
分散蓝 106	0.1	6	1.89
分散蓝 124	0.1	6	1.98
分散橙 1	0.1	6	2.01
分散橙 3	0.1	6	2.32
分散橙 37/76/59	0.1	6	1.99
分散红1	0.1	6	2.05
分散红11	0.1	6	2.02
分散红17	0.1	6	1.23
分散黄1	0.1	6	2.05
分散黄3	0.1	6	1.78
分散黄9	0.1	6	1.03
分散黄39	0.1	6	2.32
分散黄49	0.1	6	2.13
分散棕1	0.1	6	1.97
分散橙149	0.1	6	1.95
分散黄23	0.1	6	1.45
碱性绿4	0.1	6	1.52

2.2 回归曲线：分散蓝 1(1 ng/mL ~ 100 ng/mL)，分散蓝 35 (0.5 ng/mL ~ 100 ng/mL)和21种致敏致癌染色剂的回归曲线（图1），线性良好（ $r > 0.999$ ）。

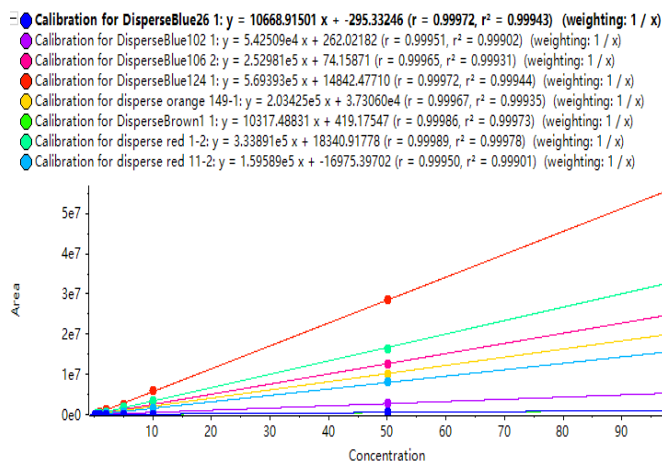


图1. 23种致敏致癌染色剂的回归曲线

2.3 提取回收率的考察：本实验采用纺织材料做 0.5 μg/kg加标回收试验，并同时进行了6个平行加标实验，结果表明回收率在 90% ~ 110%，相对标准偏差小于2.5%（表4）。

2.4 方法满足标准要求：本方法21种致敏致癌染色剂定量限0.1 μg/kg，分散蓝 35定量限0.5 μg/kg和分散蓝 1定量限1.0 μg/kg远低于 GB/T 18885-2009《生态纺织品技术要求》新标准 5×10^4 μg/kg 的要求。

3 小结

本文建立了高效液相色谱串联质谱快速检测纺织品样品中23种致敏致癌染色剂的方法。该方法前处理简单快捷，正负同时扫描提高效率，检测的种类齐全，方法灵敏度高，重复性好等特点，该方法完全满足GB/T 18885-2009《生态纺织品技术要求》的检测要求。

表4. 23种致敏致癌染色剂的回收结果

化合物名称	加标浓度 (ng/g)	平行 加标	平均 回收率%	相对 标准偏差%
分散蓝 1	0.5	6	91.2	2.42
分散蓝 3	0.5	6	92.3	2.49
分散蓝 7	0.5	6	103.5	2.45
分散蓝 26	0.5	6	109.2	2.23
分散蓝 35	0.5	6	92.3	2.50
分散蓝 102	0.5	6	99.7	1.90
分散蓝 106	0.5	6	105.8	1.91
分散蓝 124	0.5	6	107.3	2.08
分散橙 1	0.5	6	105.9	2.36
分散橙 3	0.5	6	110.1	2.46
分散橙 37/76/59	0.5	6	108.3	2.48
分散红1	0.5	6	104.6	2.42
分散红11	0.5	6	90.3	2.56
分散红17	0.5	6	90.6	2.47
分散黄1	0.5	6	95.8	2.42
分散黄3	0.5	6	93.9	2.02
分散黄9	0.5	6	99.3	2.15
分散黄39	0.5	6	92.4	2.74
分散黄49	0.5	6	97.4	2.53
分散棕1	0.5	6	96.8	2.32
分散橙149	0.5	6	104.3	2.25
分散黄23	0.5	6	101.8	2.05
碱性绿4	0.5	6	94.8	1.64

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2021 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-14054-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话：010-5808-1388
传真：010-5808-1390
全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419-7200
传真：021-2419-7333
官网：sciex.com.cn

广州分公司
广州市天河区珠江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510-0200
传真：020-3876-0835
官方微信：SCIEX-China