

纺织品中偶氮染料的分解物——24种致癌芳香胺的定量分析检测

Quantitation of 24 Carcinogenic Aromatic Amines Reduced from Azo Colorants in Textiles by LC-MS/MS

陈玉锟, 刘冰洁, 郭立海

Chen Yukun, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX中国应用技术中心

Key word: Carcinogenic Aromatic Amines, Azo colorants, Textiles, MRM

前言

偶氮染料因其色谱齐全, 且具有良好的光泽和色牢度, 而被广泛应用于纺织品的染色中。但某些偶氮染料经过还原裂解会释放出具有致癌性的芳香胺物质, 从而危害人体健康。我国的《生态纺织品技术要求》明令禁止了24种致癌芳香胺在纺织品中的使用^[1]。而目前现行的有关纺织品检测分析方法的法规——GB/T 17592-2011《纺织品 禁用偶氮染料的测定》是使用气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 进行测定的^[2]。而使用GC-MS检测目前最大的问题在于进样口的高气化温度会导致某些非禁用偶氮染料分子结构中的酰胺键断裂, 产生3,3'-二甲基联苯胺、邻甲苯胺、邻氨基苯甲醚这3种物质的假阳性结果^[3]。因此阳性样品还需液相色谱交叉验证等方式来进行确认, 较费时费力。而LC-MS的电喷雾电离 (ESI) 源的间接加热能很好地避免以上情况的发生。且液相色谱-质谱联用仪 (LC-MS/MS) 的高特异性MRM采集模式能较好地排除假阳性, 提高灵敏度。因此本方法建立了基于LC-MS/MS的MRM采集模式定量分析纺织品中24种致癌芳香胺的检测方法。

实验方法

样品前处理

前处理按照GB/T 17592-2011《纺织品 禁用偶氮染料的测定》中6.1和6.2部分进行。提取液浓缩近干后用1mL甲醇复溶待上机检测。

液相条件

液相色谱仪: SCIEX ExionLC™系统

色谱柱: Phenomenex Kinetex Biphenyl (100 × 3 mm, 2.6 μm)

流速: 0.45 mL/min

流动相A: 水 (0.05%甲酸) 流动相B: 乙腈

柱温: 40°C

洗脱程序: 梯度洗脱 (如表1)

表1. 流动相洗脱程序

Time (min)	A%	B%
0	95	5
1	95	5
7	5	95
8	5	95
8.1	95	5
10	95	5

质谱条件

离子源: ESI正模式

离子源参数:

气帘气 (CUR): 30 psi 碰撞气 (CAD): 8 (Medium)

离子源温度 (TEM): 600 °C 离子喷雾电压 (IS): 2000 V

雾化气 (Gas1): 65 psi 辅助加热气 (Gas2): 60 psi

表2. 24种芳香胺离子对信息表

名称	Q1	Q3	DP	CE
邻甲苯胺	108.1	91	75	21
	108.1	93	75	15
2,4-二甲基苯胺	122.2	105.1	80	25
	122.2	77.1	80	36
2,6-二甲基苯胺	122.2	77.1	80	36
	122.2	105.1	80	25
邻甲氧基苯胺	124.1	109.1	70	27
	124.1	80.2	70	33
对氯苯胺	128.1	93.1	80	15
	128.1	75	80	45
2-甲氧基-5-甲基苯胺	138.2	123	40	15
	138.2	77.1	40	45
2,4,5-三甲基苯胺	136.2	121.1	80	17
	136.2	91.1	80	23
4-氯-2-甲基苯胺	142.1	125	80	31
	142.1	89.1	80	48
2,4-二氨基甲苯	123.1	106.1	100	31
	123.1	77.1	100	23
4-甲氧基间苯二胺	139.1	124.1	70	18
	139.1	108.1	70	63
2-萘胺	144.1	127.1	80	30
	144.1	117.1	80	20
4-氨基联苯	170.2	153.1	80	26
	170.2	152.1	80	23
4,4'-二氨基二苯醚	201.2	108.1	90	25
	201.2	80	90	30
联苯胺	185.2	168.2	80	28
	185.2	167.1	80	38
4,4'-二氨基二苯甲烷	199.2	106.1	80	30
	199.2	77	80	40
4,4'-二氨基-3,3'-二甲基联苯基甲烷	227.2	120.2	100	22
	227.2	178.1	100	31

名称	Q1	Q3	DP	CE
3,3'-二甲基联苯胺	213.2	196.1	100	34
	213.2	180.1	100	33
4,4'-二氨基二苯硫醚	217.2	124.1	90	25
	217.2	200	90	23
3,3'-二氯联苯胺	253.1	217	35	22
	253.1	182.1	35	27
4,4'-二氨基-3,3'-二氯二苯甲烷	267.2	195.2	90	43
	267.2	140.1	90	26
3,3'-二甲氧基联苯胺	245.1	230.1	35	22
	245.1	187.2	35	26
对氨基偶氮苯	198.2	77.1	70	34
	198.2	93.2	70	34
2-氨基-4-硝基甲苯	153.1	107.1	80	24
	153.1	89.1	80	29
邻氨基偶氮甲苯	226	91.1	70	23
	226	121.1	70	20

实验结果

1 标准曲线及灵敏度结果

24种芳香胺在 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内均具有良好的线性关系 ($r > 0.998$), 定量限远低于GB/T 17592-2011《纺织品 禁用偶氮染料的测定》中5 mg/kg的测定下限。

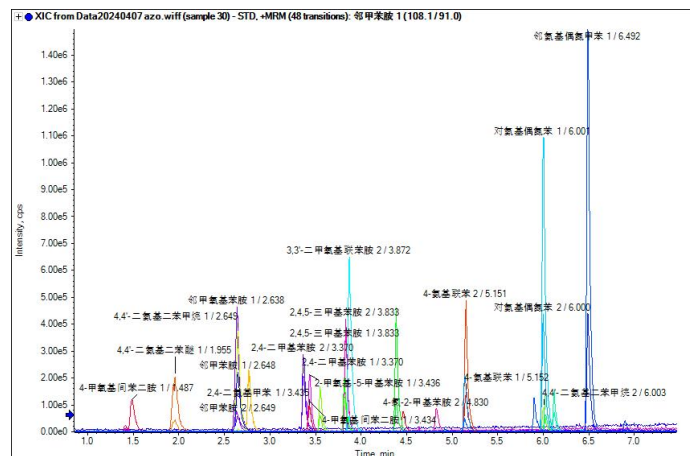


图1. 24种芳香胺的提取离子流色谱图

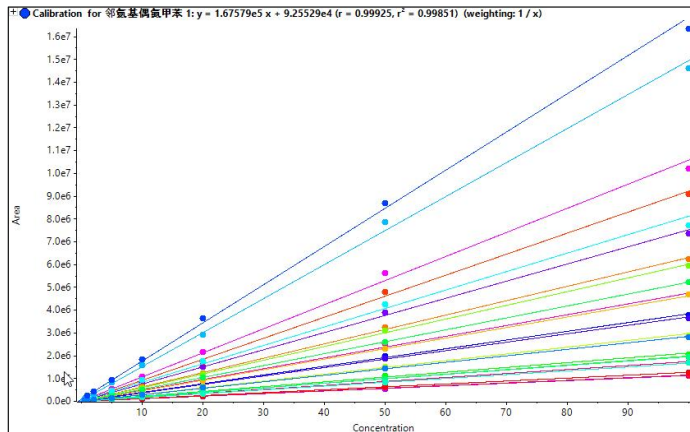


图1. 24种芳香胺的标准曲线图

2 重复性

位于定量限附近浓度的标准品连续进样6针，24种芳香胺峰面积的标准偏差均在2%以内，仪器的稳定性良好（表3）。

总结

建立了一种基于 SCIEX LC-MS/MS 快速检测纺织品中24种致癌芳香胺的方法。该方法检测的化合物种类齐全、灵敏度高、重复性好、准确度高，能完全满足标准的限量要求。

参考文献

- [1] GB/T 18885-2020 生态纺织品技术要求[S].
- [2] GB/T 17592-2011 纺织品 禁用偶氮染料的测定[S].
- [3] 吴斌. 纺织品可分解致癌芳香胺染料的检测要点[J]. 纺织检测与标准, 2023, 9(06): 40-43.

表3. 24种芳香胺连续进样重复性

化合物名称	连续进样峰面积的标准偏差 (%)
邻甲苯胺	1.90
2,4-二甲基苯胺	1.34
2,6-二甲基苯胺	1.54
邻甲氧基苯胺	1.44
对氯苯胺	1.43
2-甲氧基-5-甲基苯胺	1.27
2,4,5-三甲基苯胺	1.31
4-氯-2-甲基苯胺	1.05
2,4-二氨基甲苯	1.24
4-甲氧基间苯二胺	1.23
2-萘胺	1.75
4-氨基联苯	1.79
4,4'-二氨基二苯醚	1.81
联苯胺	1.03
4,4'-二氨基二苯甲烷	1.82
4,4'-二氨基-3,3'-二甲基联苯基甲烷	1.63
3,3'-二甲基联苯胺	1.16
4,4-二氨基二苯硫醚	1.18
3,3-二氯联苯胺	1.81
4,4'-二氨基-3,3'-二氯二苯甲烷	1.74
3,3'-二甲氧基联苯胺	1.01
对氨基偶氮苯	1.52
2-氨基-4-硝基甲苯	1.23
邻氨基偶氮甲苯	1.66

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。

© 2024 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-31913-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: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017

官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)