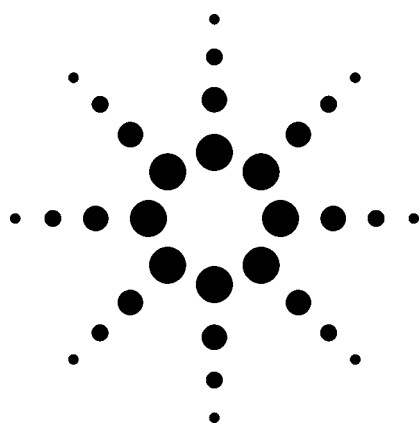




液相色谱/飞行时间质谱仪分析欧盟禁用的分散染料

应用

环境分析

作者

方晏燕

安捷伦科技（上海）有限公司

上海市浦东外高桥保税区英伦路 412 号

邮编 200131

李平

安捷伦科技有限公司

北京市朝阳区建国路乙 118 号京汇大厦 16 层

邮编 100022

Michael Zumwalt

安捷伦科技有限公司

9780 S Meridian Blvd., MS 1-1E

Englewood, Colorado 80112-5910

摘要

化合物的准确质量测定可以用于目标化合物的确认和未知化合物的鉴定。而且，高质量精度可以设定更窄的提取离子窗口，获得更好的定量结果。本应用介绍了安捷伦的液相色谱/飞行时间质谱仪（LC/MSD TOF）用于纺织品中分散染料的定性和定量分析。这些分散染料已经被欧盟限制，并且应用于在欧盟的贸易中。

前言

分散染料开始是用于醋酸纤维材料的染色。它们是疏水性的。它们与分散一起被磨成细粉，以糊状或喷雾的形式出售，干燥后，以粉状出售。它们可以对尼龙，聚酯和丙烯纤维进行染色。

分散染料的通常结构是小的，平面的和非离子型的构型，然后结合极性基团，如 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{CN}$ 。结构形状使得染料分子在紧密排列的聚合物分子之间更容易移动，极性基团可以改进水溶性和染料分子与聚合物的偶极键，从而影响染料的颜色。然而，分散染料是小分子化合物，它具有挥发性，所以在较高温度下，它们会从纺织品中释放出来。

液-质联用用于在欧盟指令规定的极性染料的应用越来越多，已经成为限用染料残留分析的标准技术。液-质特别适合极性强和而且热不稳定的分散染料的检测。因此，液-质联用技术比传统的气-质技术和液相/紫外更加适合极性的染料分析，因为，气-质方法一般需要衍生化，而液相/紫外的方法的灵敏度和选择性有一定的限制。

所以液-质技术一种快速发展的方法用于染料的分析。本文介绍了安捷伦液相色谱/飞行时间质谱仪用于染料的高分辨及精确质量数的分析。



Agilent Technologies

实验部分

所有的分析的都是 1100 液相色谱/飞行时间质谱仪完成。整个系统包括安捷伦 1100 液相二元泵，自动进样器，柱温箱，和飞行时间质谱。分析的化合物参见表 1。

表 1. 20 种分散染料，其中包括化学文摘索引号（括号中），化学结构和理论精确质量数

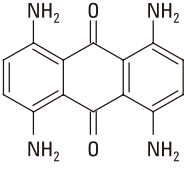
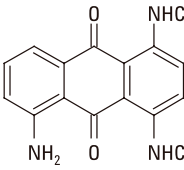
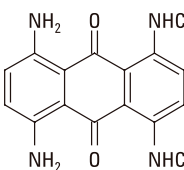
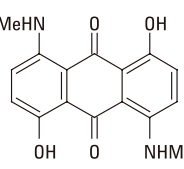
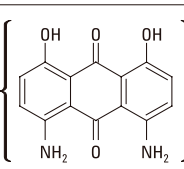
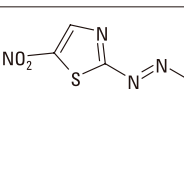
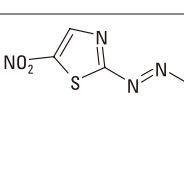
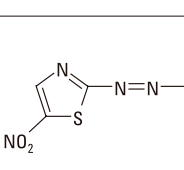
	分散染料	分子式	结构式	单同位素质量
1	分散蓝 1 [2475-45-B]	$C_{14}H_{12}N_4O_2$		268.2744
2	分散蓝 3 [2475-46-9]	$C_{17}H_{16}N_2O_3$		296.325
3	分散蓝 7 [3179-90-6]	$C_{18}H_{18}N_2O_6$		358.35
4	分散蓝 26 [3860-63-7]	$C_{16}H_{14}N_2O_4$		298.2934
5	分散蓝 35 [12222-75-2]	$C_{15}H_{12}N_2O_4$		284.27
6	分散蓝 102 [12222-97-8]	$C_{14}H_{17}N_5O_3S$		335.38
7	分散蓝 106 [12223-01-7]	$C_{15}N_{16}N_6O_2S$		344.39
8	分散蓝 124 [61951-51-7]	$C_{16}N_{19}N_5O_4S$		377.11

表 1. 20 种分散染料，其中包括化学文摘索引号（括号中），化学结构和理论精确质量数（续）

分散染料	分子式	结构式	单一同位素质量
9 分散橙 1 [2581-69-3]	$C_{18}H_{14}N_4O_2$		318.34
10 分散橙 3 [730-40-5]	$C_{12}H_{10}N_4O_2$		242.2334
11 分散橙 37/76 [3179-90-6]	$C_{17}H_{15}Cl_2N_5O_2$		391.0603
12 分散红 1 [2872-52-8]	$C_{16}H_{18}N_4O_3$		314.3432
13 分散红 11 [2872-48-2]	$C_{15}H_{12}N_2O_3$		268.2714
14 分散红 17 [12222-97-8]	$C_{17}H_{20}N_4O_4$		344.3694
15 分散黄 1 [12223-01-7]	$C_{13}N_{13}N_3O_4$		275.2600
16 分散黄 3 [2832-40-8]	$C_{15}N_{15}N_3O_2$		269.3024
17 分散黄 9 [6373-73-5]	$C_{12}H_{20}N_2O$		362.4250
18 分散黄 39 [12236-292]	$C_{19}H_{20}N_2O$		292.1576
19 分散黄 49 [54824-37-2]	$C_{21}H_{22}N_4O_2$		292.1576
20 分散橙 11 [82-28-0]	$C_{15}H_{11}NO_2$		237.2512

化学试剂

乙腈, 液相色谱纯	Merck (德国)
乙酸铵	EM Science
染料混标	SGS, 上海

液 – 质分析方法列表

液相色谱条件

仪器:	Agilent 1100 液相色谱
色谱柱:	ZORBAX XDB-C8, 50 mm × 2.1 mm × 1.8 μm (p/n 922700-932)
色谱柱柱温:	55 °C
流动相:	A = 5-mM 甲酸铵水溶液 B = 乙腈
梯度:	0 分钟, 40% B 6 分钟, 60% B 8.5 分钟, 85% B 10 分钟, 95% B
流速:	0.8 mL/min
进样体积:	1 微升

质谱条件:

仪器:	安捷伦飞行时间质谱
离子源:	电喷雾正离子模式
干燥气流速:	10 L/min
雾化器压力:	40 psig
干燥气温度:	300 °C
毛细管电压 (Vcap):	4000 V (负)
扫描范围:	m/z 200 – 1500
参比离子:	Purine (m/z 121.0509), HP-0921 (m/z 922.0098)
碰撞电压:	120 V 用于定性和定量分析, 320 V 用于产生碎片
分辨率:	10,000 @ m/z 922.0098

结果与讨论

安捷伦液相/飞行时间质谱使用两个参比离子, 其范围包括目标离子的扫描范围, 经过最后校正之后, 才储存数据。飞行时间的电喷雾源是独特设计的双喷雾器的离子源。它可以实现样品和参比同时进样。

液相/飞行时间质谱的高质量精度可以用于确认和定量分析。以分散红为例, 其 $[M+H]^+$ 离子的质量数是 m/z 315, 利用提取离子流图可以确定峰的保留时间。图中所示, 峰的保留时间是 4.02 分钟。总离子流中的峰参见图 1。

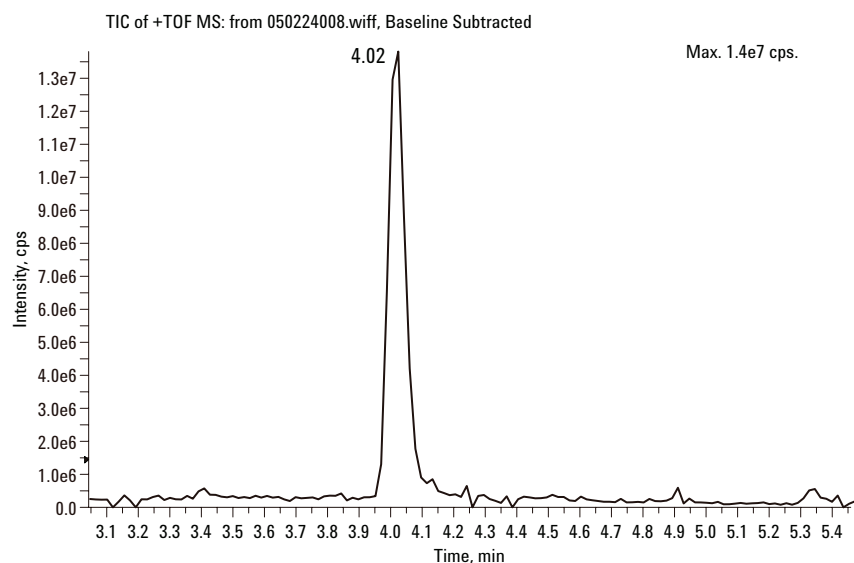


图 1. 分散红 1 的总离子流图

将色谱峰进行平均，得到质谱图，参见图 2。

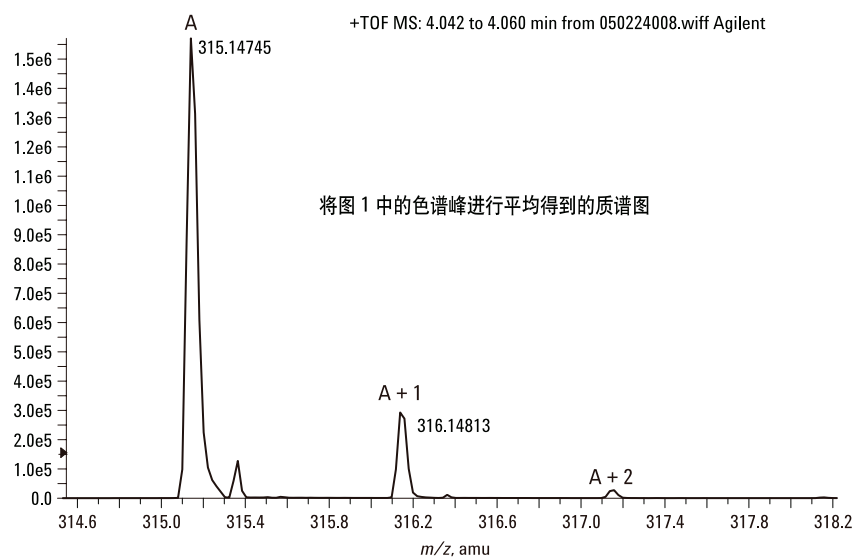


图 2. 分散红 1 的质谱图

如图所示，飞行时间质谱的高分辨功能可以得到高分辨质谱，它可以将 C12 峰 (A)，C13 峰 (A + 1) 和 A + 2 峰。所以，可以得到化合物的精确质量数。根据 C12 峰和 C13 峰的比例，可以推算实验分子式中的碳原子的数量。在质谱图还发现 A + 2 峰非常低，这说明化合物的没有硫，溴，或氯元素。这些信息可以帮助分析工作者来确定元素组成的单元，见图 3。

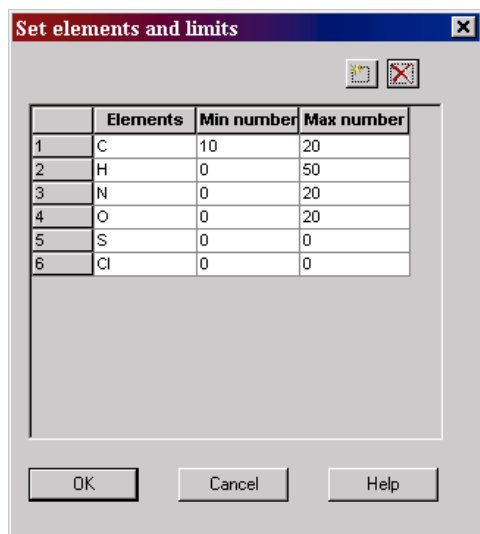


图 3. 用于计算分子式的元素

计算出来的可能分子式结果参见图 4。

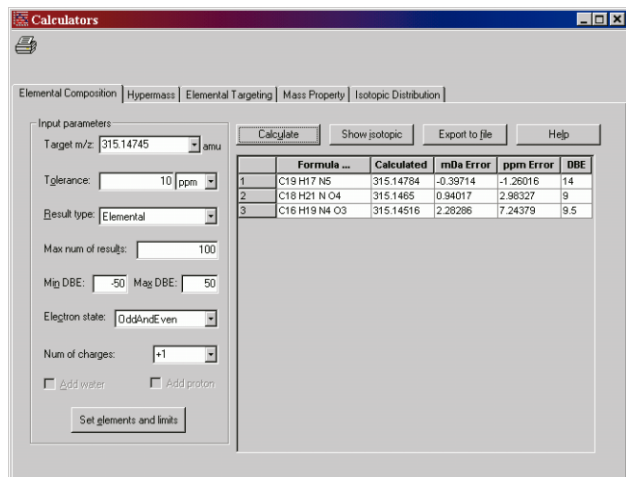


图 4. 三个可能的分子式

计算结果的两个信息值得注意。第一，相当于分散红 1 的测量精度误差是 7.24379 ppm，高于仪器的指标，即 3 ppm。这可能是参比离子的响应强度不够，或者

是分散红 1 化合物的同分子量的杂质导致了误差。在这种情况下，也只有一个分子式与分散红 1 相匹配，数据库是 ChemACX 含 77,000 个化合物，匹配的分子式是 $C_{16}H_{18}N_4O_3$ 。要注意的是，质谱图中计算出来的分子式是质子化分子离子，而用于化合物库检索用的分子是中性分子。

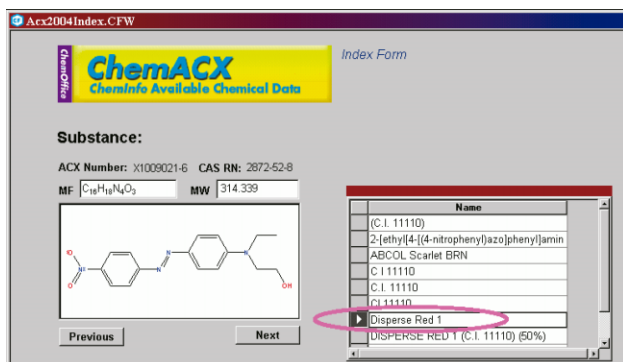


图 5. 化合物库中匹配到的分子式， $C_{16}H_{18}N_4O_3$

第二个方面，带电质量数的分子式计算。在计算中，需要告诉离子的价态。在本分析中，价态是一价。

尽管 $[M+H]^+$ 被鉴定出是分散红 1，但是还是有必要采集其碎片离子来最后确定其结构。再采集总离子流图，但是碰撞电压设定为 320 V，得到碎片， m/z 255，可以确定母离子是否含有 CH_2OH ， CH_3 和 CH_2 。结果参见图 6 和 7。

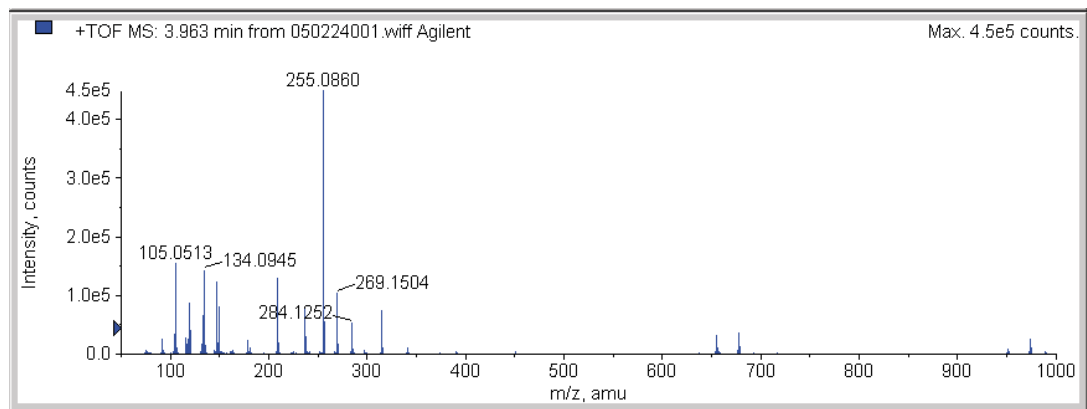


图 6. 在 320 V 碰撞电压下, 分散红 1 的质谱图

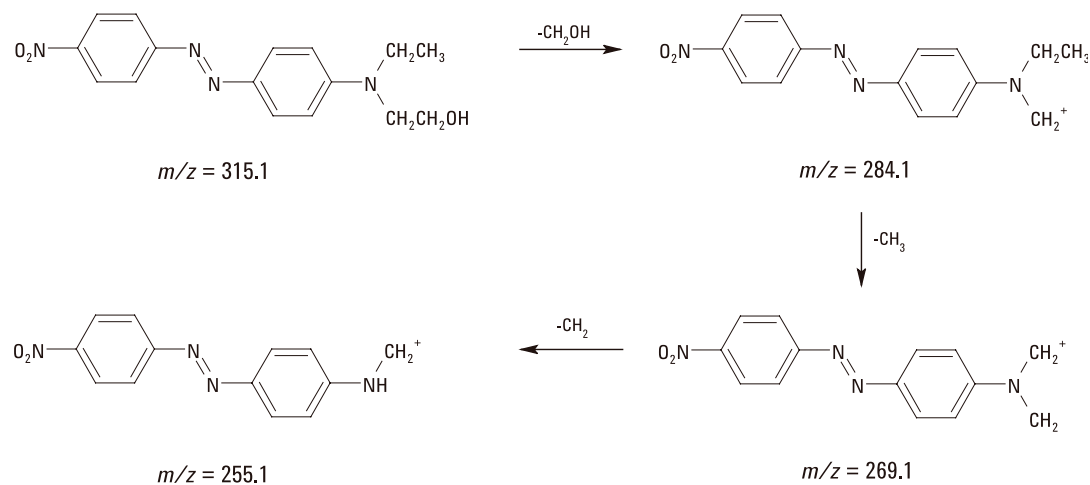


图 7. 分散红 1 可能的裂解机理

除了分析裂解历程之外, 还测定了 m/z 255.0860 碎片离子的分子式。参见图 8。

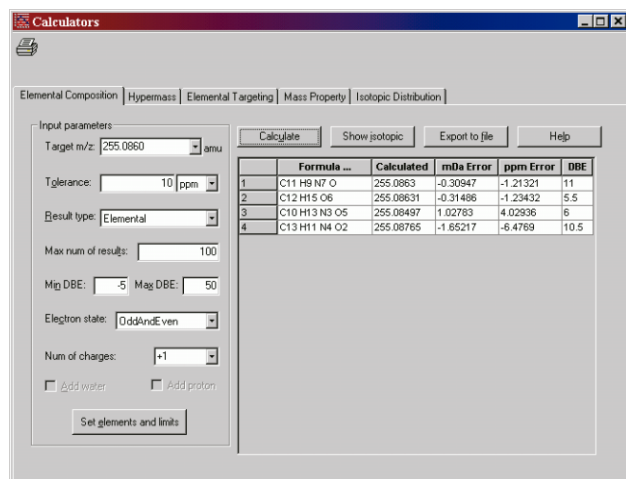


图 8. m/z 255.0860 碎片离子可能的分子式

一共有四个可能的分子式，根据“氮”法则取出两个分子式。还剩下两个可能的分子式， $C_{12}H_{15}O_6$ 和 $C_{13}H_{11}N_4O_2$ 。然而，分子离子才只有三个氧原子，所以，最终确定分子式是 $C_{13}H_{11}N_4O_2$ ，相当于母离子丢失 C_3H_8O , or CH_2OH , CH_3 和 CH_2 。

一旦化合物被确定而且保留时间也已知了，就可以进行定量分析了。飞行时间由于具有精确质量数的特点，可以采用窄窗口进行提取离子，这样可以降低背景。一般，四极杆质谱采用质量窗口是 1 amu，而飞行时间质谱可以采用远远小于 1 amu 的质量窗口。参见图 9 的举例。

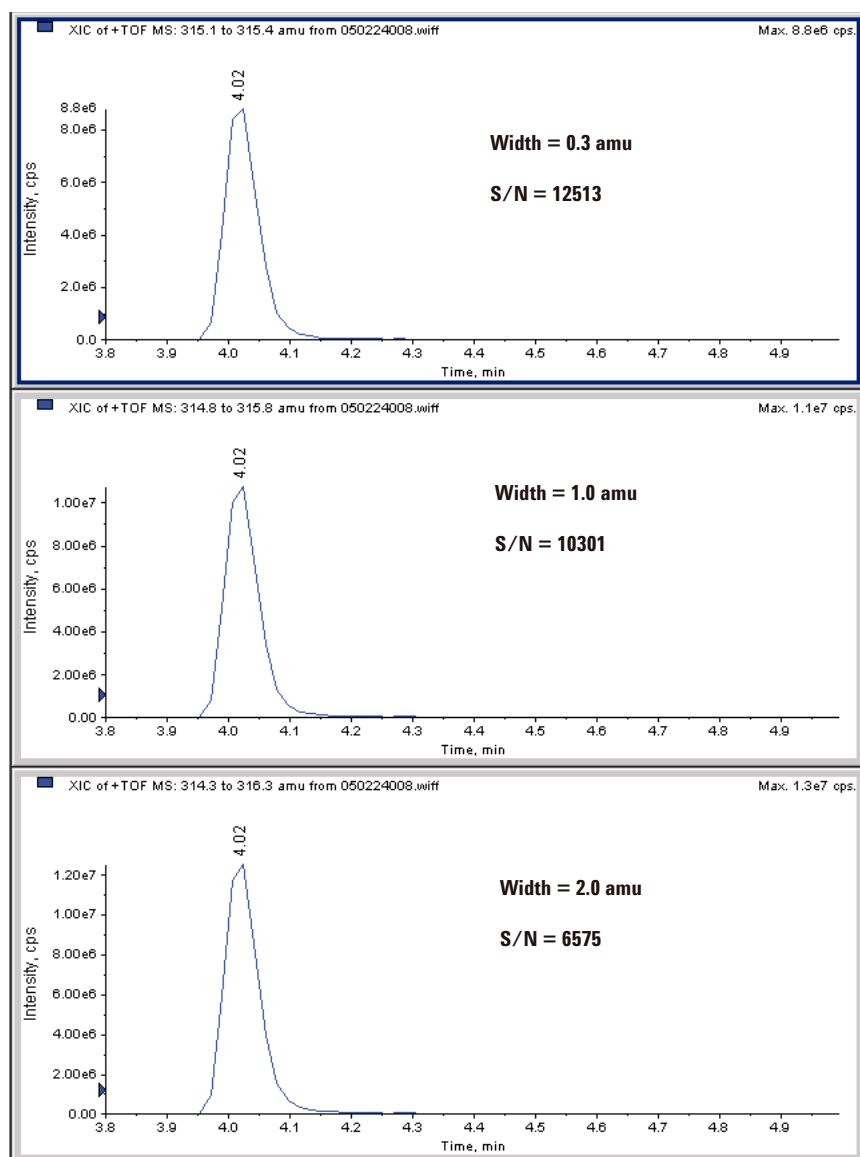


图 9. 高质量精度可以采用窄质量窗口进行提取离子分析，可以提高选择性，即提高信噪比

以下面的结果为例，在 0.5 amu 的窗口下，分散红 1 的线性范围和检测限。见图 10A 和 10 B。注意，保留时间从 4.02 分钟移到 3.56 分钟，这是因为换了一根新色谱柱。

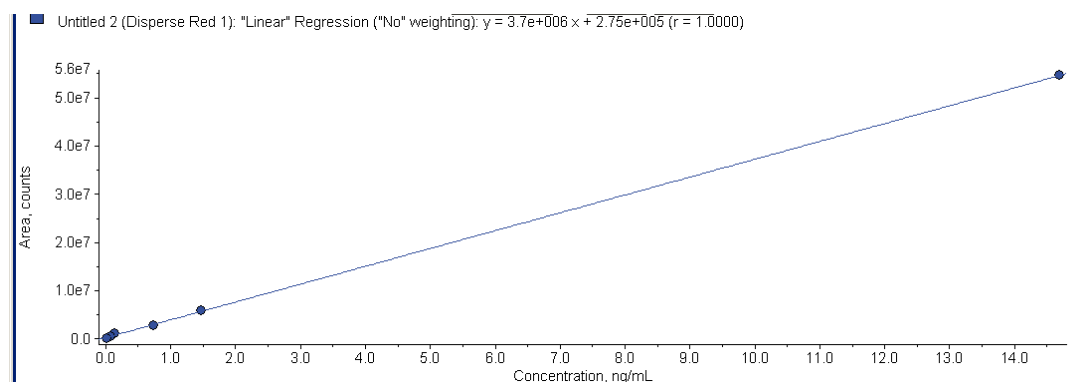


图 10A. 分散红 1 的校正曲线

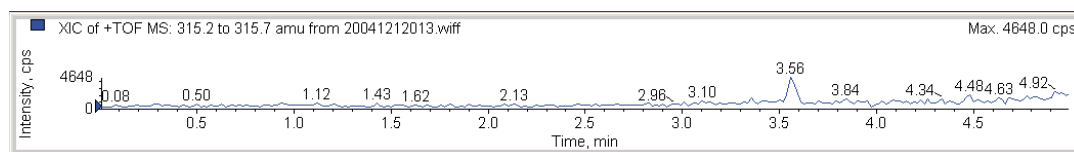


图 10B. 分散红 1 的提取离子流的灵敏度（保留时间 3.56 分钟，提取离子窗口为 0.5 amu）

所有研究的分散染料的最低检测限见表 2。

表 2. 每一个分散染料的线性和最低检测限（提取离子窗口是 0.5 amu）

	分散染料	R ²	LOD (ng 柱上)
1	分散蓝 1	0.9976	0.33
2	分散蓝 3	0.9992	0.42
3	分散蓝 7	0.9982	1.34
4	分散蓝 26	0.9984	0.87
5	分散蓝 35	0.9875	1.12
6	分散蓝 102	0.9921	1.22
7	分散蓝 106	0.9997	1.02
8	分散蓝 124	0.9967	1.01
9	分散橙 1	0.9982	0.46
10	分散橙 3	0.9983	0.08
11	分散橙 37/76	0.9976	0.36
12	分散红 1	0.99996	0.16
13	分散红 11	0.9982	0.26
14	分散红 17	0.9986	0.25
15	分散黄 1	0.9932	1.18
16	分散黄 3	0.9992	0.28
17	分散黄 9	0.9995	0.52
18	分散黄 49	0.9999	0.44
19	分散黄 39	0.9990	2.01
20	分散橙 11	0.9987	0.17

结论

准确质量测定可以大大提高化合物确定的可信度。测得质量的准确度越高，计算出来的可能理论分子式的数量越少。这对于分析不同来源的样品非常有用，因为，每一个化合物都有其可能的干扰化合物，如染料残留。

本文研究了液相 / 飞行时间质谱分析低浓度的染料化合物。其检测限可达 ppb 水平，线性可达三个数量级，所以这是一种用于染料化合物检测，确认及定量的有用技术。

现在，许多国家都对分散染料的检测限都有严格的规定。电喷雾-飞行时间的优点是一次可检测所有的化合物，而且其它的化合物也可以被检测到。检测限高于紫外分析的检测限，结果参见表 2。通过精确质量数，可以得到化合物确定信息，提高选择性，是一种有效的检测，鉴定和定量分析染料的手段。

高分辨率和质量精度的特点可以降低化学噪音，从而提高定量结果的准确度和确认结果的可靠性。

本文的结果表明，对于可能被列为规定限量清单中的未知化合物，液相 / 飞行时间质谱是最好的分析技术。

如需了解更多信息

如需要了解我们的产品及服务更多信息请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的有关损失不承担责任。

本资料中所涉及的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2005

中国印刷
2005 年 9 月 8 日
5989-3859CHCN



Agilent Technologies