

使用 1120 一体式液相色谱 / 安捷伦 6140 单四极杆液质联用仪和分析数据浏览软件 筛查纺织品中的欧盟禁用染料

快速鉴别不符合法规要求的样品，提高生产率

应用简报

环境

作者

Syed Salman Lateef
安捷伦科技公司
印度班加罗尔



摘要

欧盟委员会已经限制了含有某种偶氮染料的纺织品进入市场。偶氮染料中的偶氮化学键 (-N=N-) 被还原裂解生成芳香胺等副产物，其中的一些还具有潜在的致癌毒性。欧盟指令规定了 22 个芳香胺，它们在纺织品中的浓度不得超过 30 ppm。在本文中，根据文献方法，优化成与质谱兼容的流动相，用于纺织品中欧盟禁用的偶氮染料的检测。使用安捷伦 1120 一体式液相色谱仪 / 安捷伦 6140 单四极杆液质联用系统和安捷伦分析数据浏览器软件 (ASB) 进行样品分析。分析数据浏览器软件 (ASB) 能快速识别超过法规要求的样品。这样的设置能够帮助纺织品检测实验室进行大量纺织品样品的定性分析。



Agilent Technologies

前言

欧盟列出了 22 个具有潜在致癌性的芳香胺，并规定纺织品中每一个芳香胺的浓度不得超过 30 ppm。这个测试方法用还原剂将纺织品中的染料还原，然后提取副产物。副产物与 22 个禁用芳香胺和它们的测定浓度相匹配。除了官方方法，还有一些其它最大化回收率的文献发表方法。本文介绍了改进的文献方法 [1]：使用与液质相兼容的流动相。

化学工作站 (B.04.02) 控制安捷伦 1120 一体化液相色谱/安捷伦 6140 单四极杆质谱的运行和数据采集。

分析数据浏览软件 (ASB) 是一种可视化工具，可以快速识别超过用户设定阈值的样品。它是化学工作站的附加软件。ASB 的主要特点是为用户提供以下的功能：

- 非常快速地浏览大量的液质数据
- 评价来自各种检测器的数据质量
- 编辑数据，并对自动化系统做出的数据处理决定进行修正
- 用符合特定要求和它们工作环境的格式来报告数据

该方法可以扩展到其它的消耗品样品（如玩具或食品）的分析，利用简单的可视化评价来判别样品是否符合法规的要求。

实验

22 个禁用芳香胺购自 Sigma Aldrich。四种颜色的聚酯纺织品样品从印度当地的商店购买。

22 个禁用芳香胺标准储备液

22 个芳香胺标准品溶解于乙腈 (90 : 10) : 25 mM 醋酸铵溶液中，浓度约为 3000 ppm（也可以使用 100% 的甲醇）。标准储备液进一步被稀释至 100 ppm。然后 100 ppm 的溶液进一步用 10% 的流动相 B 和 90% 的流动相 A 稀释至 1 ppm，以测定碰撞电压。

纺织品样品

1.0 mL 新制备的含 50 mg 亚硫酸氢钠的 1 M 氨水 p 加入到 0.1 g 切碎的纺织品中，并在 80 °C 下加热 90 分钟。然后，将 1 mL 100% 流动相 B 加入到纺织品中，并微波 (1350 W) 提取 10 s，取出上清液。用 10% 流动相 B 和 90% 流动相 A 作为提取溶剂，重复两次。提取液组合在一起，加入 100 µL 甲酸，以中和 pH 值。用水稀释至 5 mL。溶液用 0.45 µm 注射器过滤器过滤，然后进行分析。

测定线性范围的样品溶液

用 5% 的流动相 B 制备不同浓度的 22 个禁用芳香胺溶液，浓度分别为：9 µg/5 mL、6 µg/5 mL、3 µg/5 mL、1 µg/5 mL、0.6 µg/5 mL。

实验参数	详细信息
色谱柱	安捷伦 ZORBAX Eclipse Plus C18, 150 mm × 3.0 mm, 3.5 µm 部件号 959963-302; 柱温 30 °C
流动相	流动相 A: 0.1% 甲酸水溶液 流动相 B: 0.1% 甲酸的甲醇溶液
梯度	分析时间 (min) : 42 min 8.8% B – 0 min 10% B – 10 min 16% B – 10.1 min 22% B – 20 min 53% B – 20.1 min 62% B – 30 min 100% B – 30.5 min 100% B – 35 min 8.8% B – 35.1 min 8.8% B – 42 min
流速	0.7 mL/min
进样体积	5 µL
可变波长检测器 (VWD)	254 nm
6140 质谱检测器参数	干燥气流速 13.0 L/min 电喷雾: 正模式 雾化器压力 40 psig 选择离子扫描, 峰宽 0.03 min 干燥气温度 350 °C 毛细管电压 4000 V
ASB 参数 (B.02.00)	总离子流图 – 在各个时间点上取积分 BPI – 40%

阳性对照样品

酸性红 4 (对照 1) 和直接蓝 15 (对照 2) 的甲醇溶液将聚酯纤维进行染色, 作为阳性对照样品。

结论与讨论

方法开发与混标溶液的分析

22 个芳香胺混标 (每个组分的浓度为 1 ppm) 分别用可变波长检测器和质谱进行分析。与苯基柱相比, 在 15 mm 安捷伦 ZORBAX Eclipse Plus C18 柱上, 采用 10% 至 90% 的流动相 B 线性梯度, 几乎所有的组分都得到了很好地分离。另外, 对于 ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱, 甲醇优于乙腈或者甲醇和乙腈的混合液。采用更缓慢的梯度在 30 °C 的柱温下能够使得未分开的组分得到分离 (9 和 10, 14 和 15)。时间编程的选择离子扫描的质谱方法提高了分析选择性。在数据采集过程中, 选取四组时间: 0–5 min、5–10 min、10–20 min 和 20 min–42 min, 每个时间段内都设定了特定的分子离子, 从而提高了离子驻留时间 (表 1)。图 1 为 22 个禁用芳香胺混合物 (3 μg/5 mL) 的质谱总离子流图和紫外色谱图。22 个芳香胺混合物的紫外检测波长在 254 nm 处的响应各不相同。与紫外检测相比, 质谱检测的优势是, 它提高了分析灵敏度和选择性。

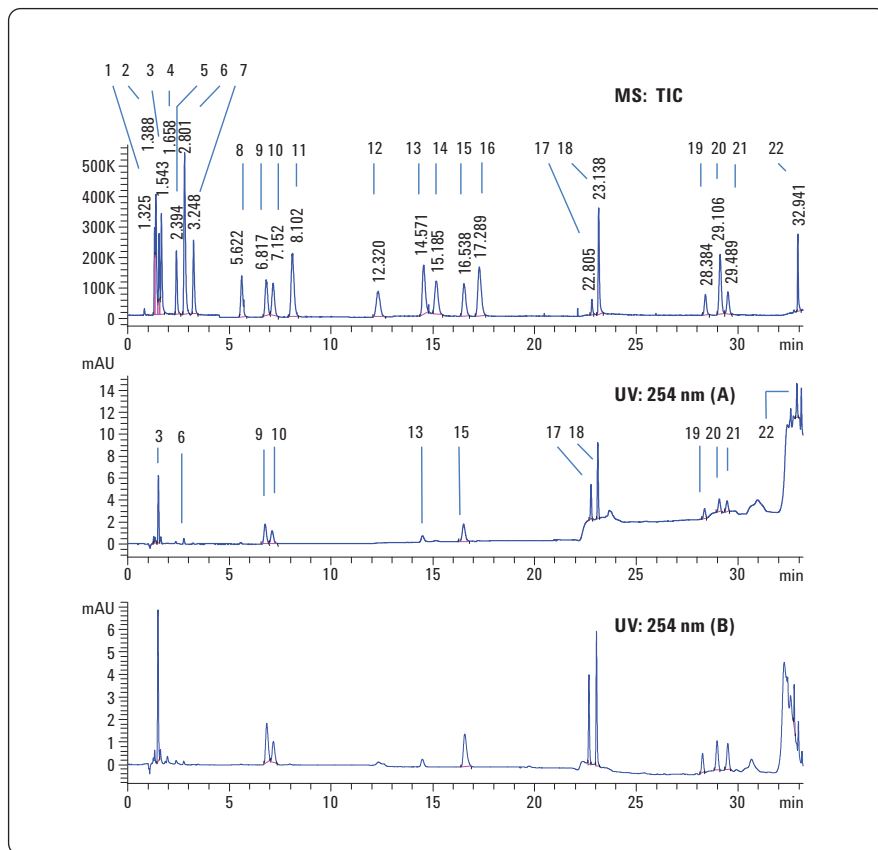


图 1. 时间编程的选择离子扫描分析 22 个芳香胺混合物的总离子流图。波长在 254 nm 的紫外检测信号对于不同的芳香胺, 其响应也不同。紫外色谱图 (A) 由于梯度的快速改变导致基线变化; 紫外色谱图 (B) 如果流动相 B 中不加甲酸, 基线则相对平稳

化合物名 (基于时间段)	化合物名称简称	分子离子峰 (M+H) ⁺	碰撞电压 (V)	保留时间 (min)
时间段：0 – 5 min				
4-甲氧基-间-苯二胺	1	139.1	82	1.3
2,4-二氨基甲苯	2	123.1	60	1.4
联苯胺	3	185.1	98	1.5
4,4'-二氨基二苯醚	4	201.1	134	1.7
4,4'-二氨基二苯甲烷	5	199.1	108	2.4
邻甲氧基苯胺 (2-甲氧基苯胺)	6	124.1	78	2.8
邻甲基苯胺	7	108.1	100	3.2
时间段：5 – 10 min				
4-氯苯胺	8	128.1	110	5.6
邻联甲苯胺	9	213.1	112	6.8
联甲氧基苯胺 (3,3'-二甲氧基联苯胺)	10	245.1	90	7.2
2-甲氧基-5-甲基苯胺	11	138.1	90	8.1
时间段：10 – 20 min				
4,4'-亚甲基双 (2-甲基苯胺)	12	227.3	128	12.3
2-萘胺	13	144.1	92	14.6
4-氯-2-甲基苯胺	14	142.1	102	15.2
4,4'-二氨基二苯硫醚	15	217.1	130	16.5
2,4,5-三甲基苯胺	16	136.1	112	17.3
时间段：> 20 min				
2-甲基-5-硝基苯胺	17	153.1	110	22.8
4-氨基联苯	18	170.1	138	23.1
3,3'-二氯联苯	19	253	114	28.4
4-氨基偶氮苯	20	198.1	98	29.1
4,4'-亚甲基-二 (2-氯苯胺)	21	267	144	29.5
氨基氮苄	22	226.1	94	32.9

表 1. 欧盟禁用的芳香胺的碰撞电压和时间段

对浓度为 3 $\mu\text{g}/5\text{ mL}$ 的样品进行六次重复分析，测得的方法精密度见表 2。结果表明，保留时间的精密度（RSD）小于 0.1 min，峰面积的精密度（RSD）小于 5.6。五个浓度点的提取离子流图的线性相关系数（ R^2 ）大于 0.99。

化合物名称缩写	保留时间的 RSD, n=6	峰面积的 RSD, n=6	相关系数 R^2
1	0.06	2.3	0.992
2	0.13	3.2	0.998
3	0.10	1.5	0.999
4	0.08	2.1	0.999
5	0.15	1.9	0.999
6	0.03	2.7	0.999
7	0.07	5.6	0.997
8	0.03	2.6	0.999
9	0.06	3.3	0.999
10	0.04	1.8	0.999
11	0.08	2.6	0.999
12	0.11	3.4	0.999
13	0.03	4.9	0.999
14	0.06	5.0	0.998
15	0.03	2.9	0.999
16	0.04	4.8	0.999
17	0.01	2.8	0.999
18	0.01	2.6	0.999
19	0.01	2.4	0.999
20	0.02	2.0	0.999
21	0.02	2.6	0.999
22	0.02	4.2	0.997

表 2. 对浓度为 3 $\mu\text{g}/5\text{ mL}$ 的样品进行六次重复分析，所有 22 个禁用芳香胺的保留时间和峰面积的精密度（RSD）和相关系数（ R^2 ）。样品为水溶液样品

使用分析数据浏览软件 (ASB) 对结果进行评价

ASB 显示了分析结果并将自动上样位置与结果相关联。积分事件参数定义了被积分的组分峰。在 ASB 计算中, 只有被积分的峰和基峰强度 (BPI) 的百分比被用于显示特定样品中特定待测组分是否存在。

用芳香胺混标 (浓度为 3 $\mu\text{g}/5\text{ mL}$) 测定每个组分的保留时间 (RT) 和峰面积。使用这个数据库, 任何落在这个范围内的质荷比、保留时间和峰面积的组分, 都将被积分并被显示为目标化合物 (图 2)。

偶氮染料, 如酸性红 4 和直接蓝 15 可以降解生成禁用芳香胺:

分别得到 2-甲氧基苯胺和 3,3'-二甲氧基联苯胺 [2]。用酸性红 4 和直接蓝 15 分别将两种聚酯纺织品染色。如图 2 所示, 用酸性红 4 染色的纺织品产生 m/z 124.1 的化合物 (化合物 6; 2-甲氧基苯胺)。同样, 直接蓝 15 染色的纺织品产生 m/z 245.1 (化合物 10)。

还分析了四个染色聚酯纺织品, 但是没有发现任何禁用芳香胺。如果检测到禁用芳香胺, 那么需要对检测到的目标化合物进行定量分析。结果表明, ASB 能够确认芳香胺是否存在; 所以无需对所有的 22 个芳香胺进行定量分析。

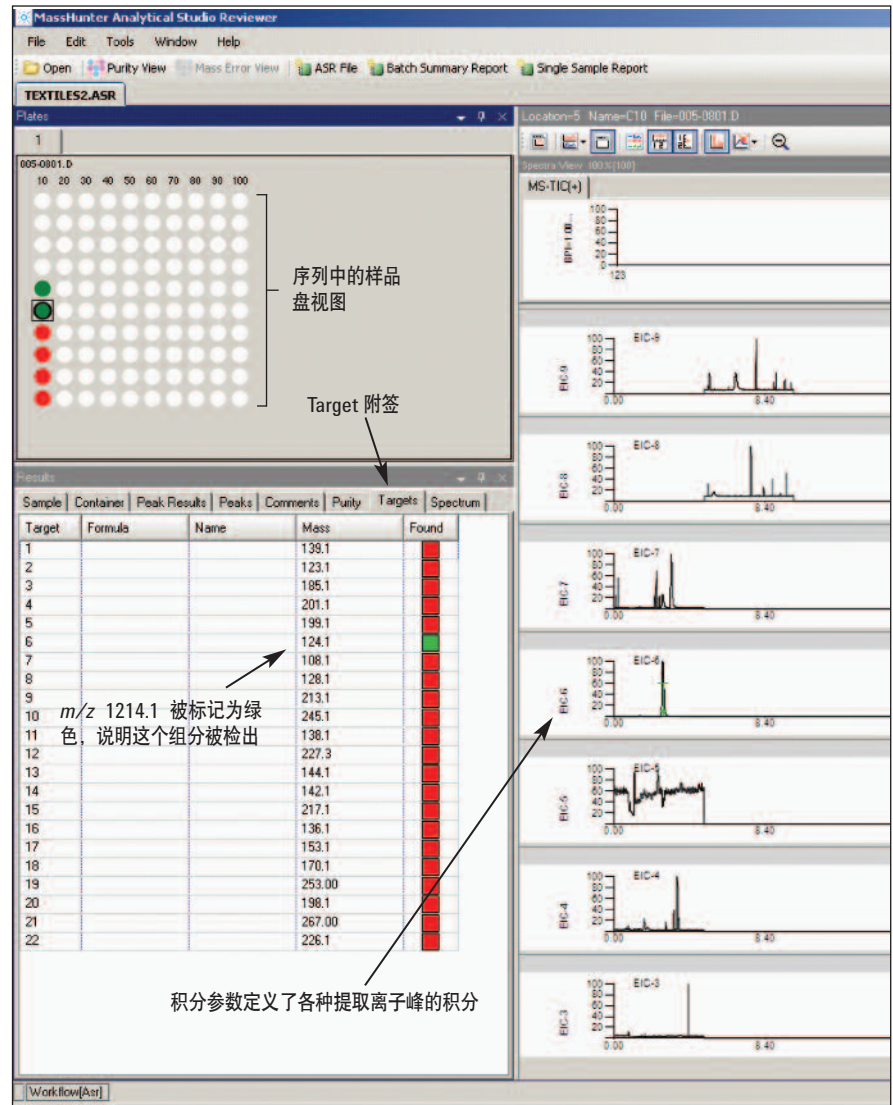


图 2. 分析数据浏览软件的截屏显示了用酸性红 4 染色的纺织品分析结果 (对照 1, 样品位置 20)。ASB 目标列表发现目标组分, m/z 124.1

结论

安捷伦 6140 单四极杆液质联用仪和分析数据浏览软件 (ASB) 提供了一种快速筛查分析纺织品是否符合法规要求的多功能工具。超标样品的快速识别降低了分析时间。分析数据浏览软件 (ASB) 提供了超标样品的可视化识别结果。

参考文献

1. L. H. Ahlstrom, J. Raab, L. Mathiasson, "Application of standard addition methodology for the determination of banned dyes in different leather types," *Analytica Chimica Acta*, 552: 76-80, 2005.
2. L. H. Ahlstrom, E. Bjorklund, L. Mathiasson, "Optimization of an analytical procedure for the determination of banned azo dyes in leather," *Anal Bioanal Chem*, 382: 1320-1327, 2005.

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2010
2010年5月1日，中国印刷
5990-5731CHCN



Agilent Technologies