

文章编号 : 0254 - 5357(2008)04 - 0250 - 05

纺织品中偶氮染料还原液内芳香胺的电喷雾电离质谱分析

吴转璋¹, 丁健桦^{1, 2}, 赖劲虎¹, 陈焕文^{1, 2*}

(1. 东华理工大学化学生物与材料科学学院, 江西 抚州 344000 ;

2. 吉林大学化学学院, 吉林 长春 130021)

摘要 :在优化的条件下,用电喷雾电离质谱(ESI-MS)检测了多种纺织品中由偶氮染料还原获得的芳香胺。当毛细管温度为100℃、鞘气流速为25单位、进样流速为10 μL/min、电压为5 kV时,信号的总离子流强度高且较稳定。实验分析了19种致癌芳香胺标准溶液的二级质谱,获得了相应物质的特征碎片离子;在此基础上,建立了基于ESI-MS对毛巾、棉布等样品中芳香胺进行快速定性分析的方法,具有灵敏度高、特异性好、检测速度快等优点。

关键词 :电喷雾电离;串联质谱;芳香胺;快速分析

中图分类号:O657.63 文献标识码:A

Analysis of Aromatic Amines Reduced from Azo Dyes in Textiles by Tandem Electrospray Ionization Mass Spectrometry

WU Zhuan-zhang¹, DING Jian-hua^{1, 2}, LAI Jin-hu¹, CHEN Huan-wen^{1, 2*}

(1. College of Chemistry, Biology and Material Sciences, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China ;

2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract : Under the optimized experiment conditions, aromatic amines reduced from various azo dyes in textiles were directly detected by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS). Under the following experimental conditions: temperature of the heating capillary at 100℃, the flow rate of sheath gas at 25 arb units, the sample flow rate at 10 μL/min and 5 kV ESI voltage, the total ion current of signal was stable and of the highest intensity. Thus, 19 types of carcinogenic aromatic amines were detected and identified using ESI-MS/MS and characteristic ions of all the precursor ions tested were obtained. Based on ESI-MS/MS analytical technique, a new method for rapid detection of aromatic amines in textiles was established to inspect various practical samples such as cotton clothes, silk textiles and etc. with advantages of improved sensitivity, good specificity, high sample throughput and low detection limits at sub ng/L level.

Key words : electrospray ionization; tandem mass spectrometry; aromatic amine; rapid analysis

禁用偶氮染料的监控已成为国际纺织品、服装贸易中最重要的品质控制项目之一,其含量的多少是生态纺织品最基本的质量指标之一^[1]。因此,

探索生态纺织品检测的新原理、建立我国生态纺织品检测新方法具有重要意义。

一般通过测定纺织品中偶氮染料还原后产生的

收稿日期:2007-12-14;修订日期:2008-01-27

基金项目:科技部社会公益专项基金项目资助(2005DIB6J232)

作者简介:吴转璋(1984-)女,江西上饶人,在读硕士研究生,有机物质谱。E-mail:wuzhuanzhang0615@gmail.com。

通讯作者:陈焕文(1973-)男,江西兴国人,教授,美国普渡大学博士后,主要从事分析化学研究。

E-mail:chw8868@gmail.com。

芳香胺的种类和含量来检测纺织品的质量^[2-3]。当纺织品中常见19种致癌性芳香胺含量超过30 mg/kg时,认为该纺织品不符合质量规定。目前,国内外广泛使用高效液相色谱法^[4-6]、气相色谱-质谱法^[7-10]、薄层色谱法^[11-12]等方法来检测纺织品中芳香胺。这些方法各有特点,但其共同的不足是需要复杂的样品预处理过程。为了提高效率,国内外有不少学者在这方面进行了较多研究^[4-18],但均需色谱分离过程。与色谱不同,质谱分析是一类灵敏、快速、高通量分析方法。20世纪80年代末发展起来的电喷雾电离质谱(ESI-MS)技术是常见的软电离质谱技术之一,为普通有机物和生命活性物质的分析提供了前所未有的工具。本文首次在不需色谱分离的前提下,采用电喷雾电离质谱法直接检测多种纺织品中由偶氮染料还原获得的芳香胺,同时借助串联质谱对目标离子进行了结构鉴定,获得了相应的特征碎片离子。方法应用于毛巾、棉布等样品还原液中痕量芳香胺的快速检测,结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

LQ-XL型线性离子阱质谱仪(美国Finnigan公司);电喷雾离子源(ESI,美国Finnigan公司);Xcalibur数据处理系统(美国Finnigan公司);pH=6.0柠檬酸盐缓冲溶液,新鲜配制后立即使用;连二亚硫酸钠(200 mg/mL):临用时取固体连二亚硫酸钠2.0 g,加水定容至10 mL容量瓶中,备用;芳香胺标准溶液(色谱纯,德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司):先用甲醇配制芳香胺标准储备液1.00 mg/mL,使用时,再用甲醇稀释至适当浓度的标准溶液。

1.2 实验方法

设置质谱仪的毛细管温度为100℃、鞘气流速为25单位、进样流速为10 μL/min、电压为5 kV。实际样品分析时,取蓝色毛巾样品0.5 g,剪成边长(3±2) mm的正方形小片,混匀。将样品放置在25 mL带塞试管中,加入8 mL事先预热到(70±2)℃的柠檬酸盐缓冲液,立即盖上试管塞,用力振摇试管使所有试样浸入缓冲液内,并在(70±2)℃水浴摇床中保温30 min。然后加入1.5 mL连二亚硫酸钠溶液,立即加塞并用力振摇,再于(70±2)℃水浴摇床中保温30 min,将试管取出后于2 min内冷却至室温,然后移取1 mL反应混合液到10 mL容量瓶中,最后用甲醇定容。

2 结果与讨论

2.1 电喷雾参数的优化

2.1.1 电喷雾电压的影响

电喷雾电压的极性和高低对信号的强度具有明显的影响。由于芳香胺为碱性较强的物质,难以在负离子检测模式下获得信号,因此,实验均使用正高压为电喷雾电压。受正电压的影响,喷雾后形成的液体表面聚集着大量的正离子。这些正离子之间相互排斥,当静电荷的排斥力大于液滴表面张力时,液滴将快速分裂而变小,这一静电排斥过程不断重复,最终形成气相离子。如电压太小(图1所示,电压小于1.5 kV时),则不能使液滴克服其表面张力而分裂成小液滴形成气相离子,从而检测不到信号。随着电压的增大,液滴上聚集的电荷越多,获得气相离子也越多,导致信号强度随着电压增加而迅速增强;但电压太高时,离子的能量也较高,而过高能量的离子难以被引入到质谱仪中,反而使信号迅速下降。因此,实验选择喷雾电压为5 kV。

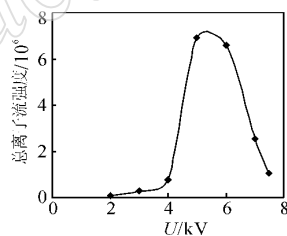


图1 喷雾电压对信号强度的影响

Fig. 1 Effect of spray voltage on signal intensity

2.1.2 毛细管温度的影响

质谱仪毛细管的温度决定了去溶剂化的效果,对离子的信号强度也具有一定影响。以2,4,5-三甲基苯胺(相对分子质量135)为例,如图2所示,在50~100℃内,随着毛细管温度的升高,信号(m/z 136)逐渐增强,当温度超过100℃时,在MS谱图上能够观察到比较明显的2,4,5-三甲基苯胺的碎片离子,导致目标离子的信号强度降低。为了不影响2,4,5-三甲基苯胺(m/z 136)的信号,选择毛细管温度为100℃。

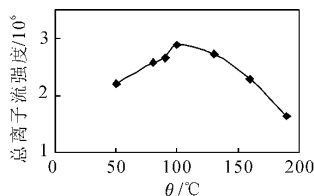


图2 毛细管温度对信号强度的影响

Fig. 2 Effect of capillary temperature on signal intensity

2.1.3 鞘气流速的影响

实验表明,随着电喷雾鞘气流速的增加,信号离子强度逐渐增大。当流速为25单位(arb)时达到最大,随后逐渐降低(如图3所示)。这是因为鞘气除了将溶液雾化成小液滴外还有辅助去溶的作用,随着流速的增加,溶液的雾化效果增强,去溶作用增强,从而使带电的离子增多,信号增强;当流速超过最佳值时,由于流速过大,在空气中产生回旋气流,可使雾化后产生的气溶胶和部分离子不能被引入质谱仪,导致信号反而有所下降,但此时信号强度下降不大,因为带电离子主要受电场的作用。为了获得最佳信号,实验选择鞘气流速为25 arb。

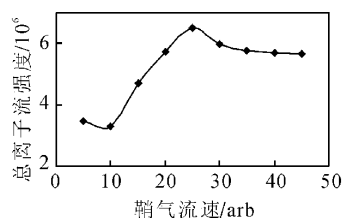


图3 鞘气流速对信号强度的影响

Fig. 3 Effect of the sheath gas flow rate on signal intensity

2.1.4 样品流速的影响

实验发现,在低流速下,进样量较少,信号随流速增大而增大;当样品流速大于10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 时,由于鞘气不能有效地将溶液雾化,未雾化完全的液滴可以俘获一部分离子,使已经电离的分子重新变成分子,从而使信号变小(见图4)。此时,如果增加鞘气的流速可以增加信号强度;但是,由于样品没有经过脱盐或色谱分离,大流量样品可能导致离子阱质谱仪污染而严重影响仪器的整体性能。所以,实验选择进样流速为10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。

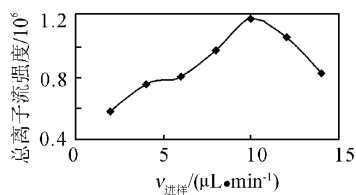


图4 进样流速对信号强度的影响

Fig. 4 Effect of the sample flow rate on signal intensity

2.2 19种标准物质的串联质谱解析

在优化实验条件下,19种常见芳香胺均能够获得良好的信号,并可用串联质谱对各种芳香胺的离子进行结构鉴定。对大多数芳香胺而言,二级质谱中的检测限为 3×10^{-9} 。二级质谱中,所有芳香胺

均能够获得良好的特征碎片离子,此处仅以2,4,5-三甲基苯胺(相对分子质量135)为例进行串联质谱解析。由于2,4,5-三甲基苯胺分子对质子具有较强亲和性,在谱图中,可观察到很强的 $[M+H]^+$ (m/z 136)准分子离子峰(如图5所示)。同时,由于样品采用甲醇配制,在谱图中还能够观测到较强的质谱峰(m/z 65),它是由于甲醇二聚体质子化后形成了的簇合物 $[2\text{CH}_3\text{OH}+H]^+$ 。

纺织品还原液是多组分的混合样品。由于样品没有经过色谱分离,为了避免假阳性,按照实验条件对离子 m/z 136作碰撞诱导裂解(CID)串联质谱研究,结果如图5中插入图a所示。图中主要碎片离子有质子化的2,4,5-三甲基苯胺丢失 $-\text{CH}_3$ 后得到的 m/z 121,同时还有少量的碎片离子峰(如 m/z 119),是质子化的2,4,5-三甲基苯胺丢失 NH_3 后获得的碎片。图中质谱峰 m/z 121的强度比 m/z 119的强度高得多,表明在二级质谱中质子化的2,4,5-三甲基苯胺主要丢失甲基自由基,形成自由基阳离子 m/z 121。由于自由基离子的能量较高,而且有利于丢失自由基而形成稳定的离子,因此,在三级质谱中,该自由基阳离子(m/z 121)能够再次丢失甲基,形成更加稳定的碎片 m/z 106,如图5中插入图b所示。

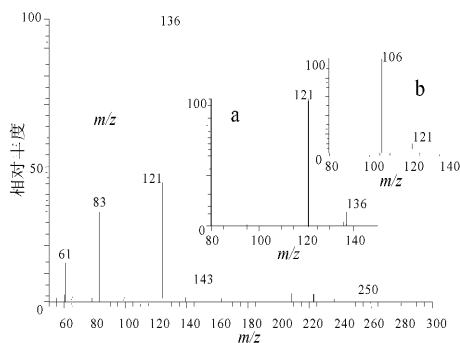


图5 2,4,5-三甲基苯胺的质谱图

Fig. 5 Mass spectra of 2,4,5-trimethylaniline

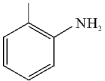
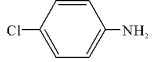
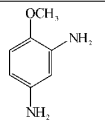
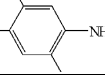
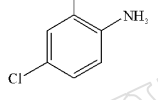

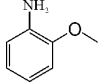
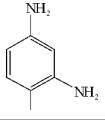
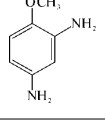
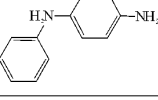
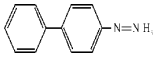
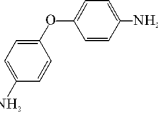
a—分子离子 m/z 136的二级质谱;

b—分子离子 m/z 136的三级质谱。

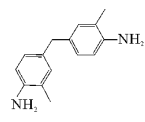
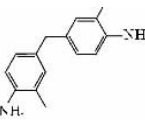
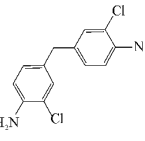
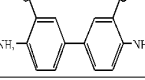

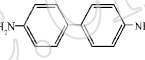
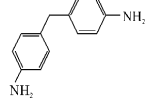
实验还对其他18种常见致癌芳香胺进行了串联质谱分析,结果归纳列于表1。对纺织品中偶氮染料的质谱检测方法一般采用的是装配电子轰击/化学电离(EI/CI)源的气相色谱-质谱法(GC-MS)。本文采用ESI进行测定,得到的质谱结果与大气压化学电离质谱(APCI)^[18]的结果基本一致。本实验系统归纳了软电离质谱中这些芳香胺的电

离行为的裂解规律,为采用与 ESI 类似的软电离技术如电喷雾解析电离(DESI)^[19-20]、表面解析常压化学电离(DAPCI)^[21]、中性解析电喷雾萃取电离(NDS-EESI)^[22-23]进行纺织品中芳香胺的快速测定奠定了基础。

表 1 19 种致癌芳香胺的二级质谱^①
Table 1 MS/MS data of 19 aromatic amines

致癌芳香胺	相对分子质量	分子结构式	碎片离子 (MS ²)
邻甲苯胺	107		91 [M + H - NH ₃] ⁺ 65 [M + H - NH ₃ - C ₂ H ₅] ⁺
对氯苯胺	127		93 [M + H - Cl] ⁺ 111 [M + H - NH ₃] ⁺
3-氨基对甲苯甲醚	137		123 [M + H - CH ₃] ⁺ 106 [M + H - NH ₃ - CH ₃] ⁺
2,4,5-三甲苯胺	135		121 [M + H - CH ₃] ⁺ 119 [M + H - 3CH ₃] ⁺
4-邻氯甲苯胺	141		125 [M + H - NH ₃] ⁺ 127 [M + H - CH ₃] ⁺ 107 [M + H - Cl] ⁺
2-萘胺	143		127 [M + H - NH ₃] ⁺
邻茴香胺	123		109 [M + H - CH ₃] ⁺
2,4-二甲苯胺	122		108 [M + H - NH ₃] ⁺
2,4-二氨基苯甲醚	138		124 [M + H - CH ₃] ⁺ 108 [M + H - OCH ₃] ⁺
4-氨基联苯	184		108 [M + H - C ₆ H ₅] ⁺ 93 [M + H - C ₆ H ₆ N] ⁺
对苯基偶氮胺	197		105 [M + H - C ₆ H ₇ N] ⁺ 77 [C ₆ H ₅] ⁺
4,4'-二氨基二苯醚	200		108 [M + H - C ₆ H ₇ N] ⁺

续表 1

3,3'-二氨基-4,4'-二苯甲烷	226		195 [M + H - 2NH ₂] ⁺ 120 [M + H - C ₇ H ₉ N] ⁺
3,3'-二氨基联苯胺	212		196 [M + H - NH ₃] ⁺ 181 [M + H - NH ₃ - CH ₃] ⁺
4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)	266		231 [M + H - Cl] ⁺ 140 [M + H - C ₆ H ₅ NCl] ⁺
3,3'-二氨基联苯胺	244		230 [M + H - CH ₃] ⁺ 213 [M + H - NH ₃ - CH ₃] ⁺
2,4-二氨基甲苯	121		107 [M + H - CH ₃] ⁺
联苯胺	184		168 [M + H - NH ₃] ⁺ 151 [M + H - 2NH ₃] ⁺
4,4'-二氨基二苯甲烷	198		182 [M + H - NH ₃] ⁺

① 表中所观测到的所有芳香胺为其质子化分子离子 [M + H]⁺。

2.3 样品分析

按照实验确定的方法,测出了毛巾、棉布等样品中存在的偶氮染料还原后获得的芳香胺,不同的样品所含的芳香胺不一样。例如,浅蓝色毛巾样品溶液的一级质谱如图 6 所示。

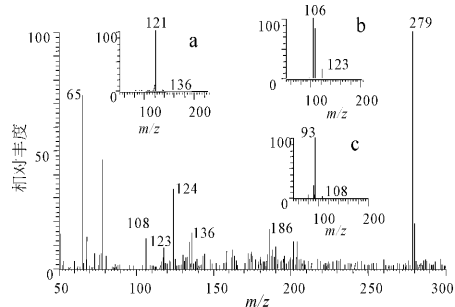


图 6 浅蓝色毛巾的质谱图

Fig. 6 Mass spectra of aromatic amines obtained from a light blue cotton towel, the insets show the CID mass spectra of interested ions

由于样品没有经过色谱分离,样品的基体比较复杂,图中不同质荷比的离子峰较多。根据前面的

实验,芳香胺主要形成质子化的分子离子峰,因此需要选择可能的信号离子进行串联质谱研究,以排除假阳性。再如,在选择浅蓝色毛巾可能存在的芳香胺进行检验,从它的一级质谱图可以发现 m/z 139、 m/z 136、 m/z 108、 m/z 123、 m/z 124,即可能存在2,4-二氨基苯甲醚、2,4,5-三甲基苯胺、邻甲苯胺、2,4-二甲苯胺、邻茴香胺,因为这些芳香胺的质子化准分子离子峰与这些观测到的质谱峰对应。在它们各自的二级质谱中(如图6中插入图所示),成功地观测到了它们相应的特征碎片,而且与各自标准物质的特征碎片一致(见表1)。因此,通过对这些质谱峰二级质谱的解析,可以判断该样品存在2,4,5-三甲基苯胺、邻甲苯胺、2,4-二甲苯胺等芳香胺。为了进一步进行验证,将该样品用液相色谱进行分析,结果也表明存在这些芳香胺。因此,本方法的测定结果与色谱法测定结果基本一致。就分析速度而言,本方法的单个样品的测定时间少于1 min(由于不需要萃取和色谱分离等操作,样品预处理时间比色谱法短约1 h)与其他的需要复杂分离过程的测定方法相比,显著地提高了分析速度。

3 结语

在优化的实验条件下,对19种致癌芳香胺进行了电喷雾电离质谱检测和二级质谱研究,获得了相应的二级质谱特征碎片,为开展无需样品预处理的质谱检测方法奠定了实验基础。由于线性离子阱质谱具有高灵敏度、高通量、检测限低、检测速度快等优点,只需要对样品进行简单的预处理,就能定性地检测出纺织品中的芳香胺,所获得结果与用液相色谱方法分析的结果基本一致。

4 参考文献

- [1] 邹易. 生态纺织品的检测现状及对策探讨[J]. 福建轻纺, 2006(10): 27-31.
- [2] 章杰. 禁用偶氮染料新动向和对策[J]. 精细与专用化学品, 2003(20): 3-5.
- [3] 许德珍, 贺一训. 偶氮染料中微量芳香胺类的分析方法现状[J]. 印染, 1996, 22(3): 26-30.
- [4] 王佩珍, 朱维芳, 洪晨跃. 高效液相色谱法测定纺织品上禁用偶氮染料[J]. 化学世界, 2001(7): 353-355.
- [5] Narvekar M S. Ion-pair reversed-phase HPLC determination of aromatic amine isomers[J]. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2003, 26(1): 85-98.
- [6] Wu K S, Huang M C. Identification of illegal coal tar dyes

- constituents in mucous cosmetics by HPLC method[J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 1999, 7(2): 95-105.
- [7] 李英, 张玉泉, 张裕平. 气相色谱-质谱法测定纺织品中的芳香胺化合物[J]. 印染, 2006, 32(3): 40-42.
- [8] 吴真洁, 徐国瑞, 沈日炯. 偶氮染料产品中致癌芳香胺及其检测方法[J]. 辽宁化工, 2003, 32(11): 499-501.
- [9] Bilgi S. Identification of photo oxidation degradation products of CI reactive orange 16 dye by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Dyes and Pigments* 2005, 66(1): 69-76.
- [10] Straub R F, Keever J T. Determination of aromatic-amines originating from azo dyes by hydrogen palladium reduction combined with gas-chromatography mass-spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65(15): 2131-2136.
- [11] 秦书琴, 谭巧娣, 尚洪英, 龚洪. 纺织品禁用偶氮染料薄层色谱分析方法[J]. 印染, 1997(3): 8-12.
- [12] 钱毅, 王绮轩, 张宁. 染色纺织品上禁用偶氮染料薄层色谱法测定的研究[J]. 现代商检科技, 1996(6): 1-4.
- [13] Huang M Y J, Sigman M E. Forensic identification of dyes extracted from textile fibers by liquid chromatography mass spectrometry (LC-MS) [J]. *Journal of Forensic Sciences* 2004, 49(2): 238-249.
- [14] Huang M, Fookes B G, Sigman M E. Analysis of fiber dyes by liquid chromatography mass spectrometry (LC-MS) with electrospray ionization [J]. *Journal of Forensic Sciences* 2004, 49(2): 238-249.
- [15] Delépee Raphaël, Chaimbault Patrick, Antignac Jean-Philippe, Lafosse M. Validation of a real-time monitoring method for aniline in freshwater by high-performance liquid chromatography on porousgraphitic carbon/electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2004, 18(14): 1548-1552.
- [16] Voyksner R D, Straub R, Keever J T, Freeman H S. Determination of aromatic-amines originating from Azo dyes by chemical-reduction combined with liquid-chromatography mass-spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(8): 1665-1672.
- [17] Straub R, Voyksner R D, Keever J T. Thermospray, particle beam and electrospray liquid chromatography/mass spectrometry of azo dyes [J]. *Journal of Chromatography*, 1992, 627(1-2): 173-186.
- [18] Sutthivaiyakit P, Achatz S, Lintelmann J, Aungpradit T, Chanwirat R, Chumanee S, Kettrup A. LC-MS/MS method for the confirmatory determination of aromatic amines and its application in textile analysis [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2005, 381(1): 268-276.

(参考文献下转第273页)

(参考文献上接第254页)

- [19] 陈焕文,张燮,罗明标.电喷雾解析电离质谱法对食品中苏丹红染料的快速检测[J].分析化学,2006,34(4):464-468.
- [20] 陈焕文,李明,周建光,费强,姜杰,金钦汉,张天幕,张燮.电喷雾解析电离质谱法用于临床尿样的直接分析[J].高等学校化学学报,2006,27(8):1439-1442.
- [21] Chen H W, Talaty Nari N, Takáts Zoltán, Cooks R Graham. Desorption electrospray ionization mass spectrometry for high throughput analysis of pharmaceutical samples in the ambient environment[J]. *Analytical Chemistry* 2005, 77(21):6915-6927.
- [22] Chen H W, Yang S P, Wortmann A, Zenobi R. Neutral desorption sampling of living objects for rapid analysis by extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Angewandte Chemistry International Edition* 2007, 46(40):7591-7594.
- [23] Chen H W, Wortmann A, Zenobi R. Neutral desorption sampling coupled to extractive electrospray ionization mass spectrometry for rapid differentiation of biosamples by metabolomic fingerprinting[J]. *Journal of Mass Spectrometry* 2007, 42(9):1123-1135.