

## 纺织品中52种有害染料的定量分析检测

# Quantitation of 52 Harmful Dyes 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:** Dyes, Textiles, MRM

### 前言

染色工艺使纺织品具有鲜艳亮丽的色彩。但大多人工合成的染料具有一定的毒性,并在与人体接触过程中诱发毒性效应——或致敏,或致癌。目前,纺织品中有害染料残留量的主流检测方法有高效液相色谱法(HPLC)、高效液相色谱-质谱法(HPLC-MS)和液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)。其中色谱法和LC-MS法的检出限较高,只能达到mg/kg级别。由于禁限用染料品种繁多、结构相似且标准品纯度不高,因此能有效提高分析速度、选择性和灵敏度以应对日益严格的国际检测要求的LC-MS/MS检测方法已逐渐成为首选。

本文建立的基于LC-MS/MS的52种有害染料检测方法具有以下优势:

- 种类齐全:** 本文检测的52种染料囊括了Oeko-Tex Standard 100和GB/T 18885-2020《生态纺织品技术要求》中禁用限用的有机染料,以及REACH法规中被列为SVHC(substances of very high concern, 高关注物质)的染料<sup>[1-3]</sup>;
- 效率高:** 一种前处理方法,一针进样正负切换同时测定52种有害染料;
- 灵敏度高:**  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 级别定量限远低于法规要求;
- 重现性好:** 连续进样5天,每天进样45针,峰面积的标准偏差在5%以内。

### 实验方法

#### 样品前处理

纺织品剪成约5×5 mm的碎片,准确称取1g(精确至0.01g)

样品于玻璃容器中,加入10 mL 80%甲醇水超声提取后,上清液过0.22  $\mu\text{m}$ 滤膜后上机检测。

#### 液相条件

液相色谱仪: SCIEX ExionLC™系统

色谱柱: C18色谱柱

流速: 0.3 mL/min

流动相A: 水(5mM 乙酸铵) 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	90	10
2	40	60
7	5	95
11	5	95
11.1	90	10
13	90	10

#### 质谱条件

采用Scheduled MRM模式,正负切换

离子源: ESI

离子源参数:

气帘气(CUR): 30 psi

碰撞气(CAD): 9 (Medium)

雾化气(Gas1): 55 psi 离子喷雾电压(IS): 5500 V(+)/ -4500 V(-)

离子源温度(TEM): 600 °C 辅助加热气 (Gas2): 80 psi

表2. 52种染料离子对信息表

序号	中文名称	Q1	Q3	RT (min)	ID	DP	CE
1	酸性红 26	437.1	120.9	2.96	acid red 26 -1	120	30
		437.1	354.8	2.96	acid red 26 -2	120	30
2	酸性紫 49	712.1	340	3.52	acid violet 49 -1	170	94
		712.1	354	3.52	acid violet 49 -2	170	80
3	碱性蓝 26	470.2	349	5.99	basic blue 26 -1	240	56
		470.2	454.1	5.99	basic blue 26 -2	240	63
4	碱性绿 4	329.1	313.1	6.82	basic green 4 -1	170	54
		329.1	208	6.82	basic green 4 -2	170	54
5	碱性红 9	288.2	195.2	3.41	basic red 9 -1	160	43
		288.2	168.1	3.41	basic red 9 -2	160	57
6	碱性紫 1	358.3	342.2	4.9	basic violet 1 -1	180	55
		358.3	237	4.9	basic violet 1 -2	180	57
7	碱性紫 3	372.1	356.2	5.33	basic violet 3 -1	170	57
		372.1	251	5.33	basic violet 3 -2	170	59
8	碱性紫 14	302.1	209.1	3.56	basic violet 14 -1	170	46
		302.1	195	3.56	basic violet 14 -2	170	47
9	碱性黄 2	268.1	147	3.91	basic yellow 2 -1	140	40
		268.1	252	3.91	basic yellow 2 -2	140	45
10	分散蓝 1	269	253	3.48	disperse blue 1 -1	140	48
		269	160.9	3.48	disperse blue 1 -2	140	34
11	分散蓝 3	297	252.1	3.94	disperse blue 3 -1	120	30
		297	235.1	3.94	disperse blue 3 -2	120	45
12	分散蓝 7	359.1	283	3.67	disperse blue 7 -1	125	42
		359.1	314.1	3.67	disperse blue 7 -2	125	30
13	分散蓝 26	299	284	5.74	disperse blue 26 -1	140	34
		299	266	5.74	disperse blue 26 -2	140	42
14 <sup>a</sup>	分散蓝 35A	285	270	5.07	disperse blue 35A -1	100	33
		285	196.1	5.07	disperse blue 35A -2	100	58
	分散蓝 35B	299.1	284	5.97	disperse blue 35B -1	140	31
		299.1	266	5.97	disperse blue 35B -2	140	42
15	分散蓝 102	366	147.1	4.1	disperse blue 102 -1	120	39
		366	208.2	4.1	disperse blue 102 -2	120	24

序号	中文名称	Q1	Q3	RT (min)	ID	DP	CE
16	分散蓝 106	336.1	178.1	4.43	disperse blue 106 -1	110	28
		336.1	147.1	4.43	disperse blue 106 -2	110	43
17	分散蓝 124	378	160	5.19	disperse blue 124 -1	110	28
		378	220	5.19	disperse blue 124 -2	110	24
18	分散棕 1	433	197.1	4.66	disperse brown 1 -1	100	47
		433	185.1	4.66	disperse brown 1 -2	100	30
19	分散橙 1	319.1	169.1	6.04	disperse orange 1 -1	50	33
		319.1	122	6.04	disperse orange 1 -2	50	30
20	分散橙 3	243.1	92	4.6	disperse orange 3 -1	60	31
		243.1	150.1	4.6	disperse orange 3 -2	60	27
21	分散橙 11	238.1	223	5.12	disperse orange 11 -1	160	24
		238.1	165	5.12	disperse orange 11 -2	160	39
22	分散橙 61	482	441	5.92	disperse orange 61 -1	135	37
		482	133	5.92	disperse orange 61 -2	135	51
23	分散橙 76	392.1	351.1	5.81	disperse orange 76 -1	100	34
		392.1	323.1	5.81	disperse orange 76 -2	100	40
24	分散橙 149	459	399	6.73	disperse orange 149 -1	110	25
		459	417	6.73	disperse orange 149 -2	110	25
25	分散红 1	315.2	134.2	4.84	disperse red 1 -1	140	39
		315.2	255.2	4.84	disperse red 1 -2	140	38
26	分散红 11	269.1	254.1	3.96	disperse red 11 -1	130	35
		269.1	226.1	3.96	disperse red 11 -2	130	39
27	分散红 17	345.1	164.1	4.29	disperse red 17 -1	140	34
		345.1	177.1	4.29	disperse red 17 -2	140	40
28	分散红 60	332	314	6.01	disperse red 60 -1	165	38
		332	239.1	6.01	disperse red 60 -2	165	42
29	分散红 151	532	351	6.58	disperse red 151 -1	130	43
		532	197	6.58	disperse red 151 -2	130	39
30	分散黄 3	270.2	107.1	4.64	disperse yellow 3 -1	90	36
		270.2	150.2	4.64	disperse yellow 3 -2	90	24
31	分散黄 7	317.1	77	6.39	disperse yellow 7 -1	75	39
		317.1	105	6.39	disperse yellow 7 -2	75	31
32	分散黄 23	303	77.1	5.98	disperse yellow 23 -1	110	42
		303	105	5.98	disperse yellow 23 -2	110	32
33	分散黄 39	265.1	249	4.35	disperse yellow 39 -1	120	42
		265.1	120	4.35	disperse yellow 39 -2	120	57

表2. 52种染料离子对信息表 (续)

序号	中文名称	Q1	Q3	RT (min)	ID	DP	CE
34	分散黄 49	375.2	238.1	5.13	disperse yellow 49-1	140	25
		375.2	164	5.13	disperse yellow 49-2	140	28
35	分散黄 56	370	197	4.99	disperse yellow 56-1	140	31
		370	119.8	4.99	disperse yellow 56-2	140	40
36	溶剂红 23	353	155.8	7.63	solvent red 23-1	100	30
		353	195.7	7.63	solvent red 23-2	100	30
37	溶剂黄 1	198	77	4.53	solvent yellow 1-1	85	23
		198	92	4.53	solvent yellow 1-2	85	21
38	溶剂黄 2	226.1	120.1	5.73	solvent yellow 2-1	100	42
		226.1	134	5.73	solvent yellow 2-2	100	32
39	溶剂黄 3	226	91	5.26	solvent yellow 3-1	95	23
		226	121	5.26	solvent yellow 3-2	95	25
40	溶剂黄 14	249	93	6.13	solvent yellow 14-1	100	38
		249	232	6.13	solvent yellow 14-2	100	32
41	米氏碱	255.2	240.1	5.84	Methane base-1	110	29
		255.2	196.1	5.84	Methane base-2	110	39
42	米氏酮	269	148.1	4.73	Michlers ketone-1	100	32
		269	120.1	4.73	Michlers ketone-2	100	43
43	喹啉	130	77	3.54	quinoline-1	120	38
		130	103	3.54	quinoline-2	120	32
44	酸性红 114	785	301.7	3.98	acid red 114-1	-150	-45
		785	221.8	3.98	acid red 114-2	-150	-70
45	直接黑 38	736.1	672.3	3.43	direct black 38-1	-160	-45
		736.1	357	3.43	direct black 38-2	-160	-58
46	直接蓝 6	421	184.8	2.41	direct blue 6-1	-135	-57
		421	248.9	2.41	direct blue 6-2	-135	-36
47	直接蓝 15	300.3	165.1	2.51	direct blue 15-1	-65	-23
		300.3	249	2.51	direct blue 15-2	-65	-24
48	直接棕 95	356.5	186	3.26	direct brown 95-1	-100	-35
		356.5	275	3.26	direct brown 95-2	-100	-20
49	直接红 28	651.1	152	3.13	direct red 28-2	-190	-56
		651.1	81	3.13	direct red 28-3	-190	-112
50	分散黄 1	274	244.1	4.21	disperse yellow 1-1	-70	-19
		274	226.1	4.21	disperse yellow 1-2	-70	-23

序号	中文名称	Q1	Q3	RT (min)	ID	DP	CE
51	分散黄 9	273.1	226	4.25	disperse yellow 9-1	-95	-40
		273.1	242.1	4.25	disperse yellow 9-2	-95	-34
52	海军蓝 018112	450.1	442.2	4.23	navy blue 018112-1	-135	-30
		450.1	388.7	4.23	navy blue 018112-2	-135	-39

<sup>a</sup> 直接蓝35 包括了CAS号为56524-77-7 (分散蓝35A) 和56524-76-6 (分散蓝35B) 的两种化合物。

## 实验结果

1、本实验采用一针进样，正负切换的方式同时测定纺织品中52种染料，其中43种采用正电离，9种采用负电离模式，所有化合物均具有良好峰形及有效的采集点数。

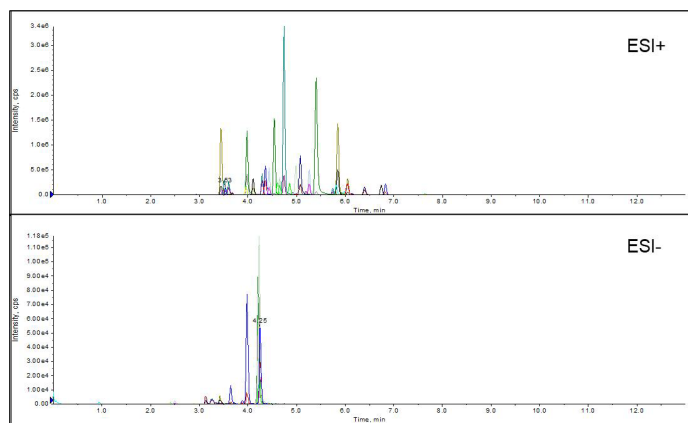


图1. 52种染料的提取离子流色谱图

## 2 标准曲线及灵敏度结果

直接染料在亚纳克到毫克范围内、其余染料在纳克范围内均具有良好的线性关系 ( $r > 0.995$ )，最低定量限远低于 Oeko-Tex 标准和 GB/T 18885-2020 《生态纺织品技术要求》中 50 mg/kg 的限量要求。

## 3 数据重复性

这52种染料混标连续进样5天，每天进样60针，峰面积的标准偏差在5%以内，展现了方法及仪器优越的稳定性。

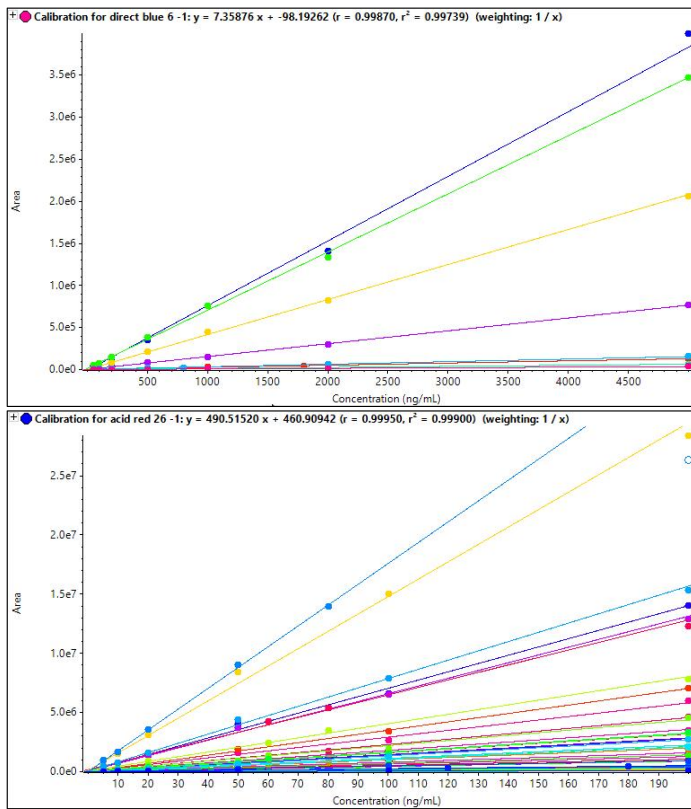


图2. 52种染料的标准曲线图（上图为直接染料的，下图为其余染料的）

## 总结

建立了一种基于 SCIEX LC-MS/MS 快速检测纺织品中 52 种有害染料的方法。该方法检测的染料种类齐全、一针进样正负切换效率高、灵敏度高、重复性好、准确度高，能完全满足GB/T 18885-2020《生态纺织品技术要求》的限量要求。

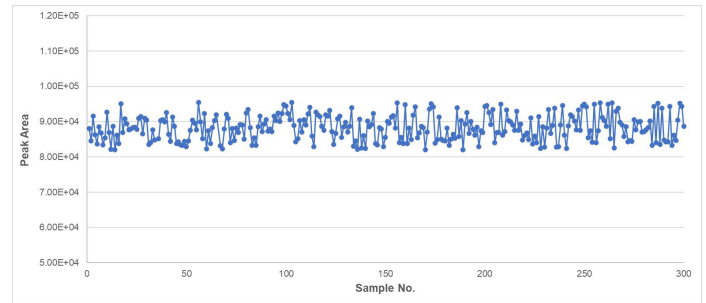


图3. 连续进样5天每天进样60针的峰面积散点图

## 参考文献

- [1] International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology. Oeko-Tex Standard 100 [EB/OL]. <https://www.oeko-tex.com>
- [2] GB/T 18885-2020 生态纺织品技术要求[S].
- [3] European Chemicals Agency. Candidate List of substances of very high concern for Authorisation [EB/OL]. <https://echa.europa.eu/candidate-list-table>

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-31915-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](http://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)