

表面解吸常压化学电离质谱法直接测定 日化用品中 1,4-二恶烷

杨水平, 张 燕, 王 姜, 贾 滨, 胡 斌, 尹帮达, 张 华, 陈焕文*
(东华理工大学 应用化学系 江西省质谱学与仪器重点实验室, 南昌 330013)

摘要: 在无需样品预处理的前提下, 将表面解吸常压化学电离质谱法用于日化用品中 1,4-二恶烷的直接快速检测。在串联质谱中, 选择表面解吸常压化学电离离子源, 以碰撞诱导解离反应正离子检测模式进行定性和定量检测。确定了 1,4-二恶烷的碎片特征峰分别为 m/z 72, 45, 61 和 32。1,4-二恶烷的线性范围为 $0.1 \sim 1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限 (3σ) 为 $7.8 \times 10^{-3}\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。方法用于洗手液和洗发水的分析, 回收率在 $84.7\% \sim 98.5\%$ 之间、测定值的相对标准偏差 ($n=6$) 在 $10\% \sim 18\%$ 之间。

关键词: 表面解吸常压化学电离质谱法; 1,4-二恶烷; 日化用品; 直接测定

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1001-4020(2012)11-1270-04

MS/MS Direct Determination of 1,4-Dioxane in Daily Chemo-necessities with Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization

YANG Shui-ping, ZHANG Yan, WANG Jiang, JIA Bin, HU Bin,
YIN Bang-da, ZHANG Hua, CHEN Huan-wen*

(Jiangxi Provincial Key Lab. for Mass Spectrometry and Instrumentation, Department of Applied Chemistry, East China University of Science and Engineering, Nanchang 330013, China)

Abstract: Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry (SDAPCI-MS/MS) was applied to the direct and rapid determination of 1,4-dioxane in daily chemo-necessities, without sample preparation and pretreatment. In the MS/MS analysis, SDAPCI was used as ion source, and positive electrospray ionization as well as collision induced dissociation reaction monitoring mode was taken for qualitative and quantitative analysis. The characteristic peaks of the fragments of 1,4-dioxane at m/z 72, 45, 61 and 32 respectively were confirmed. Linearity range of 1,4-dioxane was kept in the range of $0.1 \sim 1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, with value of detection limit (3σ) of $7.8 \times 10^{-3}\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The proposed method was used in the analysis of samples of hand lotion and shampoo, giving values of recovery and RSD's in ranges of $84.7\% \sim 98.5\%$ and $10\% \sim 18\%$ respectively.

Keywords: Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization-MS/MS; 1,4-Dioxane; Daily chemo-necessities; Direct determination

二恶烷为无色液体, 略有香味, 主要用作溶剂、

乳化剂、去垢剂等, 对肝细胞有明显的致癌活性, 并能引起肾脏的广泛病变^[1-2]。2010年7月, 在洗发水等产品中发现了二恶烷, 虽然部分产品中二恶烷含量低于毒理学浓度标准, 仍然引起人们对日化用品质量安全的恐慌, 使人们对日化用品中二恶烷检测的准确性和时效性有了更高的重视和期望。因此, 为日化用品的安全检测提供一种更简便、快速、

收稿日期: 2011-10-27

基金项目: 国家自然科学基金(21165002); 江西省自然科学基金(20114BAB203016); 江西省教育厅科技基金(GJJ10504)资助

作者简介: 杨水平(1963-), 男, 江西金溪人, 副教授, 学士, 主要从事分析化学研究。

* 联系人。E-mail: chw8868@gmail.com

• 1270 •

灵敏、准确的方法成为相关研究人员工作的一个重点,也成为全社会的紧迫需求。

目前检测二恶烷的常规方法有顶空气相色谱法^[3]、毛细管气相色谱法^[4]、高效液相色谱法^[5]和固相萃取-气相色谱-质谱法^[6]等。这些方法都需要样品预处理过程,操作复杂且比较耗时。国家对二恶烷在日化用品中的含量水平及检测方法均无相关规定,二恶烷在日化用品及多种日常食物中广泛存在,对人体健康造成持续威胁,因此迫切需要建立简单高效、无需样品预处理的1,4-二恶烷检测方法。质谱法是一种高灵敏度、高特异性的快速检测方法。常规质谱检测方法由于对高浓度耐受能力差,需要样品预处理,很难应用于日化用品中低浓度二恶烷的快速检测。在现有文献中也未见采用串联质谱法直接测定二恶烷的报道。

2004年,Takats等^[7]在无需样品预处理的情况下,成功地在常压下直接对固体表面上痕量待测物进行离子化,随即直接离子化技术的快速质谱分析成为了研究热点^[8]。质谱技术是现代众多分析测试技术中同时具备了灵敏度高、特异性好、响应速度快的普适性方法^[9]。本工作采用表面解吸常压化学电离-串联质谱技术(SDAPCI-MS/MS)^[10-16],在无需样品预处理条件下,对日化用品中1,4-二恶烷进行直接测定,具有取样量少、分析速度快、灵敏度高等特点,为日化用品中违禁物的检测提供了一种新方法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

LTQ-XL型线性离子阱质谱仪,配有Xcalibur数据处理系统;SDAPCI离子源为实验室自制^[10-13]。

1,4-二恶烷标准溶液:称取一定量1,4-二恶烷(纯度99.8%),配制成 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液。

1.2 仪器工作条件

SDAPCI离子源为正离子模式,质量范围20~120 Da,电离电压3.5 kV,离子传输管温度为180 °C。离子源放电针与水平面夹角 α 为40°,放电针针尖与质谱进样口水平,不加解吸气体,试剂离子由潮湿的空气(湿度为60%)产生。试验中,一级质谱测定时间少于1 s,但二级质谱记录时间可为0.5 min。碰撞诱导解离(CID)的时间为30 ms,离子的选择窗口为1.3 Da,碰撞能量占总能量的16%,其它条件系统自动优化。

1.3 试验方法

样品承载在玻璃片(面积不少于 3 cm^2)上,将玻璃片小心地置于具有三维调节功能的样品台上,调节样品台使放电针尖到测定点距离为2~3 mm,按质谱条件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 1,4-二恶烷标准样品的SDAPCI质谱分析

在直接检测复杂样品中目标物质时,一般需要通过串联质谱排除假阳性结果^[14-15]。为此,首先将1,4-二恶烷标准溶液滴在玻璃片上进行试验,研究在试验条件下1,4-二恶烷的信号及其分裂模式,1,4-二恶烷的质谱图见图1。

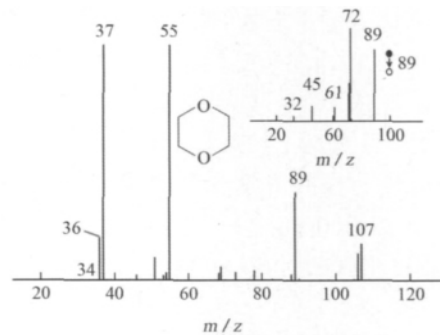


图1 1,4-二恶烷的SDAPCI质谱图
(插图为 m/z 89的二级质谱图)

Fig. 1 MS spectra of 1,4-dioxane with SDAPCI
(inset: MS/MS spectrum of m/z 89)

由图1可知:在SDAPCI正离子模式下,试剂离子主要是水团簇离子^[15],如质谱峰 m/z 36为 $[\text{H}_2\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})]$ 、 m/z 37为 $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})]$ 和 m/z 55为 $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2]$ 。在试验条件下,1,4-二恶烷与水的自由基阳离子及质子化离子结合得到质谱峰 m/z 106 $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$ 、 m/z 107 $[\text{M}+\text{H}_3\text{O}]^+$,同时1,4-二恶烷易形成质子化的离子 $[\text{M}+\text{H}]^+$,因而在质谱中获得较强的信号峰(m/z 89)。

选择 m/z 89分子离子峰进行二级质谱研究,主要得到特征离子 m/z 72,45,61,32(如图1插图所示),是母离子分别丢失OH、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 、 CH_2CH_2 和 C_4H_9 所致。因此,如果在样品中检测到信号峰 m/z 89,并且在该离子MS/MS谱中观察到主要特征离子 m/z 72,45,61,32,则可以判断该样品中含有1,4-二恶烷。

2.2 标准曲线和检出限

造成线性关系不理想的原因较多,包括1,4-二

恶烷挥发带来的误差及测量时相对标准偏差相对较大等原因。由于SDAPCI在敞开的环境下对1,4-二恶烷进行电离,环境中微量组分的变化及样品载体的差异,将导致SDAPCI信号产生差异。因此,对电离过程进行精密的控制,确保试验参数包括样品粗糙度、均匀性、组分与基体物质结合状态及化学组成之间的一致,将大大提高测量的精密度,从而提高线性。

配制质量浓度为0.1, 1.0, 10.0, 100, 1000 mg·L⁻¹ 1,4-二恶烷标准溶液,按试验方法进行SDAPCI-MS测定。丢失OH后的1,4-二恶烷碎片(*m/z* 72)不稳定,因此将二级质谱中获得的信号扣除背景后以*m/z* 45净响应信号强度表示,每个浓度的标准样品测定6次,测定净响应信号强度平均值分别为2.19, 4.66, 8.43, 11.4, 31.0, 相应的相对标准偏差依次为11.2%, 14.7%, 11.7%, 18.4%, 21.4%。

信号强度与样品浓度分别取对数,绘制工作曲线。在0.1~1000 mg·L⁻¹范围内,信号强度的对数(*y*)与质量浓度的对数(*x*)呈线性关系,线性回归方程为*y*=0.2691*x*+0.6273,相关系数为0.99。

对空白样品进行测定,获得扣除背景后净响应信号强度为0.02(*S/N*≥3, *n*=20),根据空白样品测定值的3倍标准偏差计算方法的检出限为7.8×10⁻³ mg·L⁻¹。

2.3 样品分析

按试验方法对市售洗手液(A),洗发水(B和C)进行测定,每个样品在0.5 min内即获得了检测结果。图2为样品C的一级质谱图,观测到样品C中1,4-二恶烷的质子化离子*m/z* 89的信号,由于样品的基体复杂,为了排除假阳性信号,需要进行串联质谱鉴定。选择离子*m/z* 89在与标准品相同的试验条件进行CID获得的二级串联质谱如图2插图所示,获得特征碎片离子与标准谱图一致。相对于标准谱图,样品的一级质谱图中出现*m/z* 46的峰,可能是由于同分异构体的假阳性产生。此外,相对于标准谱图,样品的一级质谱图中*m/z* 36的相对信号强度有所升高,而*m/z* 37的信号强度有所降低,这可能是由于样品含水分子较少,解吸电离出的质子较少,致使水分子更倾向于形成自由基阳离子*m/z* 36[H₂O⁺(H₂O)]。还有一些1,4-二恶烷标准品谱图中没有的信号,这是由于样品的复杂基体中的其他组分被离子化而被检测到。为了获得这些样品

中1,4-二恶烷的定量信息,单个样品连续测定6次,分别得到*m/z* 89二级质谱中*m/z* 45的净响应信号强度,由线性回归方程求得1,4-二恶烷含量,所检测这3种样品中1,4-二恶烷质量浓度分别为2.23, 4.03, 7.01 mg·L⁻¹。3种日化用品中1,4-二恶烷的信号强度的相对标准偏差(*n*=6)在10.3%~24.1%之间。

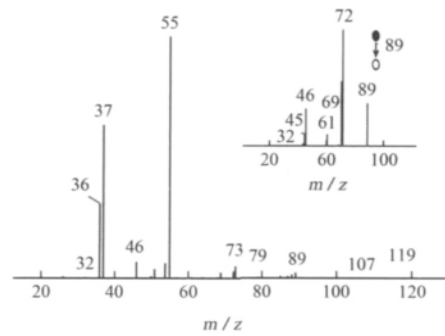


图2 洗发水(C)样品的SDAPCI质谱图
(插图为*m/z* 89的二级质谱图)

Fig. 2 Mass spectra of shampoo C with SDAPCI
(inset: MS/MS spectrum of *m/z* 89)

在6份1 mL的B洗发水样品中,向3份样品中分别加入质量浓度为1000 mg·L⁻¹ 1,4-二恶烷标准溶液10 μL,向另3份样品中加入10 μL水,按试验方法进行测定,结果见表1。

表1 回收试验结果(*n*=6)

Tab. 1 Results of test for recovery

测定值 <i>ρ</i> /(mg·L ⁻¹)	加标量 <i>ρ</i> /(mg·L ⁻¹)	测定总量 <i>ρ</i> /(mg·L ⁻¹)	回收率 /%	RSD /%
3.99	9.90	13.74	98.5	18
	9.90	13.04	91.4	12
	9.90	12.38	84.7	10

试验结果表明:本方法灵敏、快捷、取样简单、耗样量少,在大批量复杂基体样品的快速分析方面具有较好的应用前景。

对日化用品进行1,4-二恶烷的检测,对保证日化用品的质量安全、维护人体健康具有重要意义。表面解吸常压化学电离质谱法具有高灵敏度、耐高浓度样品、操作简便、快速、无需样品预处理及对样品无污染等特点,如果结合小型质谱仪还可用于现场快速分析,具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] KOCIBA R J, MCCOLLISTER S B, PARK C, et al.

- Results of a 2-year ingestion study in rats[J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 1974,30(2):275-286.
- [2] 姚晨之,裴鸿,张宝莲,等.个人护理品中主活性物残留成分研究进展[J].*日用化学品科学*, 2008,31(8):19-23.
- [3] 奚星林,钟崇泳,陈捷,等.顶空固相微萃取-气相色谱联用技术监测水相中的1,4-二恶烷[J].*中国卫生检验杂志*, 2003,13(4):452-454.
- [4] 顾红.药物合成过程中有机溶剂残留量的检测[J].*天津化工*, 2004,18(6):52-54.
- [5] SCALIA S J. Reversed-phase high-performance liquid chromatographic method for the assay of 1,4-dioxane in sulphated polyoxyethylene alcohol surfactants[J]. *Pharm Biomed Anal*, 1990,8:867-870.
- [6] 黄业茹,施钧慧,唐莉.固相萃取工业废水中二恶烷的GC/MS分析[J].*质谱学报*, 2001,22(1):69-74.
- [7] TAKATS Z, WISEMAN J M, GOLOGAN B, et al. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization[J]. *Science*, 2004,306(5695):471-473.
- [8] 胡燕,陈焕文,花榕,等.电喷雾解吸电离质谱法检测多种物质表面黑素今[J].*理化检验-化学分册*, 2009,45(5):504-507.
- [9] 陈焕文,胡斌,张燮.复杂样品质谱分析技术的原理及应用[J].*分析化学*, 2010,38(8):1069-1088.
- [10] 杨水平,陈焕文,杨宇玲,等.鸡蛋中三聚氰胺的表面解吸常压化学电离串联质谱法成像[J].*分析化学*, 2009,37(3):315-318.
- [11] WU Zhong-chen, CHEN Huan-wen, WANG Wei-ling, et al. Differentiation of dried sea cucumber products from different geographical areas by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. *J Agric Food Chem*, 2009,57(20):9356-9364.
- [12] WANG Jiang, YANG Shui-ping, YAN Fei-yan, et al. Rapid determination of dimethoate in nanoliter of juice using surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. *Chin J Anal Chem*, 2010,38(4):453-457.
- [13] YANG Shui-ping, DING Jian-hua, ZHENG Jian, et al. Detection of melamine in milk products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2009,81(7):2426-2436.
- [14] CHEN Huan-wen, ZHENG Jian, ZHANG Xie, et al. Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for direct ambient sample analysis without toxic chemical contamination[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2007,42(8):1045-1056.
- [15] 陈焕文,赖劲虎,周瑜芬,等.表面解吸常压化学电离源的研制和应用[J].*分析化学*, 2007,35(8):1233-1240.
- [16] CHEN Huan-wen, LIANG Hua-zheng, DING Jian-hua, et al. Rapid differentiation of tea products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. *J Agric Food Chem*, 2007,55(25):10093-10100.

(上接第 1269 页)

和对称二苯基乙二醇只有在 350 °C 氮氧(91+9)混合气氛下才产生。方法能够很好地反应出淀粉在不同温度下的热解产物,这为淀粉的应用提供可靠的科学依据和参考。

STA-FTIR-GC-MS 联用系统能够对物质进行全面的同时在线分析,能够将淀粉在不同热解氛围下的热解产物进行比较,在氮气和氮氧混合气氛下共检测到 51 种化合物,同时为以后的研究提供参考和对其在食品、烟草等方面的应用提供科学依据。

参考文献:

- [1] 王怀珠,杨焕文,郭红英,等.淀粉类酶降解鲜烟叶中淀粉的研究[J].*中国烟草科学*, 2005(2):37-39.
- [2] 宫长荣,王能如,汪耀富.烟叶烘烤原理[M].北京:科学出版社,1994.
- [3] 宋朝鹏,孙福山,许自成,等.烤烟调制过程中淀粉精细结构的研究进展[J].*中国烟草科学*, 2010,31(1):70-73.
- [4] MARCILLA A, BELTRA'N M I, NAVARRO R. TG/FT-IR analysis of HZSM5 and HUSY deactivation during the catalytic pyrolysis of polyethylene[J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2006,76:222-229.
- [5] 闫金定,崔洪,杨建丽,等.热重-质谱联用(TG-MS)技术应用进展[J].*分析测试学报*, 2003,22(4):104-107.
- [6] HATAKEYAMA T, QUINN F X. Thermal analysis fundamentals and applications to polymer science[M]. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1999.