

表面解吸常压化学电离质谱法分析 纺织品中致癌芳香胺

欧阳永中*, 陈林飞, 邓金连

(东华理工大学软件学院, 江西省质谱科学与仪器重点实验室,
南昌市气相分子科学重点实验室, 南昌 330013)

摘要:采用表面解吸常压化学电离质谱法(DAPCI-MS),建立了一种能直接对棉布等纺织品表面8种致癌芳香胺快速进行定性定量检测的方法。实验结果表明,在无需样品预处理的情况下,方法仍然能够保持相对较高的灵敏度,检出限0.02~0.58 pg/mm²,相对标准偏差1.8%~4.3%,回收率78.4%~90.7%。单个样品的检测时间不超过30 s。DAPCI-MS技术适合分析各种材料表面,包括丝绸、麻、羊毛以及各种化纤制品。

关键词:致癌芳香胺; 纺织品; 表面解吸常压化学电离质谱; 串联质谱

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0720(2014)03-0277-05

偶氮染料广泛应用于纺织品行业,部分偶氮染料在特殊条件下可分解产生24种对人体有致癌作用的芳香胺。相关法规、条例规定,纺织品和皮革制品中禁用偶氮染料的质量分数不能超过30 mg/kg^[1]。根据我国最新的GB/T 17592-2011《纺织品禁用偶氮染料的测定》,可分解芳香胺染料含量不能超过20 mg/kg^[2]。

目前,纺织品中致癌芳香胺的检测方法,主要包括高效液相色谱法(HPLC)^[3]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[4]、液相色谱-质谱联用技术(HPLC-LC-MS)^[5]等。无需样品处理而能直接对复杂样品进行分析的新兴离子源质谱技术,如电喷雾解吸(DES^I)^[6]、低温等离子体(LTP)^[7]、表面解吸常压化学电离源(DAPCI)^[8]等的出现,极大改变了传统质谱的进样方式,拓宽了质谱的应用范围。

本研究采用自行研制的表面解吸常压化学电离源技术(DAPCI)^[8],耦合LTQ-XL线性离子阱质谱仪,以甲酸-水为化学电离试剂,在无需样品预处理的条件下,直接对棉布等纺织品表面上8种致癌芳香胺进行了快速鉴定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LTQ-XL型线性离子阱质谱仪(美国热电公司);表面解吸化学电离源(DAPCI,实验室自制)^[8];甲醇(色谱纯)、甲酸(AR)、芳香胺标准储备液。

溶剂配制:将8种芳香胺标准物用甲醇溶解制成10~1000 μg/mL的标准储备液,然后稀释配制成 1.0×10^{-4} ~ 1.0×10^{-8} g/mL的标准工作液。棉本色布剪裁成2×5 cm的方块备用,分别将1 μL芳香胺标准工作液滴加在各个本色布块上,编号,晾干。得到 $0.1 \sim 1.0 \times 10^{-5}$ μg/mm²的系列的标准工作溶液。

1.2 实验条件

DAPCI源:辅助解吸气压低于0.102 MPa,放电电压4.0 kV,质谱入口与样品表面的距离3.2 mm,喷头针尖与样品表面的距离2.1 mm,喷头针尖与质谱入口的距离9.5 mm,喷头针尖与样品表面的角度 $\alpha = 50^\circ$,样品表面与质谱入口毛细管的角度 $\beta = 13^\circ$ 。

LTQ-XL离子阱:质量范围50~400 m/z,毛细管电压42 V,毛细管温度120 ℃。

收稿日期: 2013-09-24

基金项目: 国家自然科学基金(21265001)、江西省科技厅支撑计划(2011BBF60029, 20122BGG70172)和东华理工大学博士科研启动基金(DHBK201106)项目资助

E-mail: ouyang7492@163.com

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

将 $1\mu\text{L}$ $1.0\mu\text{g/mL}$ 对氯苯胺标准工作液滴加在 $2\times 5\text{cm}$ 棉本色布上,将其放置在承样板上,晾干。再用加湿后的 N_2 (湿度为 65%) 作为解吸和电离气,在正离子模式下进行 DAPCI-MS 实验,得到对氯苯胺的一级扫描标准质谱图(如图 1)。根据对氯苯胺的质子化离子(m/z 128)峰强度的变化情况,考察了仪器操作条件对信号强度的影响。结果发现,电晕放电电压、喷头针尖与样品及质谱入口毛细管之间的距离和夹角、离子传输管的温度等仪器相关参数对离子信号的影响相对较为明显。

2.2 芳香胺的 DAPCI 质谱分析

图 1 为正离子模式下,对氯苯胺标准工作液在棉布上的 DAPCI-MS 和 MS/MS 标准质谱图(对氯苯胺的量为 $1.0\text{ng}/\text{mm}^2$)。由图 1 可知,对氯苯胺的质子化离子 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (m/z 128) 为基峰, m/z 130 为含 Cl^{37} 同位素的质子化准分子离子。为进一步确定此分析物,用二级质谱排除假阳性,当 CID 的碰撞能量为 30% 时,获得了对氯苯胺的主要碎片离子 m/z 93 $[\text{M} + \text{H} - \text{Cl}]^+$ 。同理,利用相同方法,得到了另外 7 种芳香胺的离子信息(见表 1)。从表 1 发现,8 种质子化的芳香胺离子在 CID 过程中主要是丢失 $\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, $\cdot\text{NH}_3$ 等中性自由基离子碎片。表明水合氢离子团簇的氢质子主要攻击位点是芳香胺的 $-\text{NH}_2$ 和苯环,苯环上的 $\cdot\text{Cl}$ $\cdot\text{CH}_3$ $\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ 等较为容易丢失,随着碰撞能量增加,会逐渐丢失 $\cdot\text{NH}_3$ 自由基阳离子,即氨基自由基阳离子比苯环上其它基团更难丢失,这也是造成芳香胺 CID 谱图中 $[\text{M} + \text{H} - \text{CH}_3]^+$ 的峰大大高于 $[\text{M} + \text{H} - \text{NH}_3]^+$ 的根本原因。

实际样品中,通常禁用染料的布料可能会同时包含多种混合致癌芳香胺,因而实验中将邻甲苯胺(m/z 108)、对氯苯胺(m/z 128)、2,4,5-三甲基苯胺(m/z 136)、4-邻氯甲苯胺(m/z 142)、2-萘胺(m/z 144)、邻茴香胺(m/z 124)、2,6-二甲苯胺(m/z 122)按相同的体积($1\mu\text{L}$)配成混合液,然后滴加到布料上,通过质谱得到图 2,并通过二级质谱排除了假阳性。从图谱中可知,2,6-二甲苯胺(m/z 122)、3-氨基对甲苯甲醚(m/z 138),邻茴香胺(m/z 124),邻甲苯胺(m/z 108)、对氯苯胺(m/z 128)等离子峰具有较高的强度。一方面,可能由于 DAPCI 电离源对不同的芳香胺的电离效果的差异;另一方面,可能是受到其挥发性大小以及

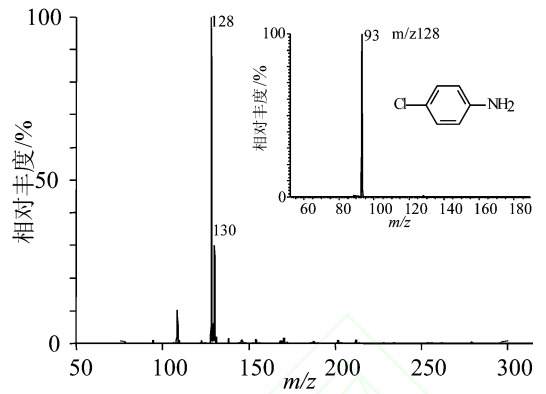


图 1 棉布上的对氯苯胺(m/z 128)的 DAPCI-MS 质谱图及 CID 谱图

Fig. 1 The Mass spectra of 4-Chloroaniline on the surface of cotton textile recorded by DAPCI-MS/MS

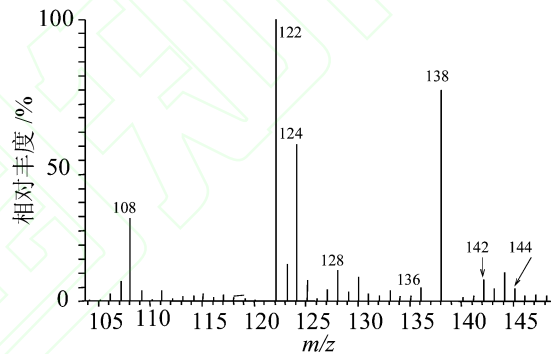


图 2 棉布上的混合芳香胺的 DAPCI-MS 质谱图

Fig. 2 The full scan mass spectra of 8 mixed carcinogenic aromatic amines on the surface of cotton textile recorded by DAPCI-MS

与布料的亲和性大小的影响,造成不同的解吸程度。前期研究表明,解吸表面的物理化学性质,如粗糙程度、亲水性质等对化合物解吸程度也不相同,使用滤纸作为芳香胺的载体的离子流强度比在布料上的要高 2 个数量级^[9]。

2.3 DAPCI-MS 与 DESI-MS 的比较分析

为检验本方法的可靠性,与电喷雾解吸电离源质谱技术(DESI-MS)的电离效果进行了比较。图 3 为相同浓度相同棉布表面上对氯苯胺的 DESI-MS 质谱图。

由图 3 可知,DESI-MS 也能得到与 DAPCI-MS 相同的检测结果,但观察到的 DESI-MS 的总离子强度($Q_1 = 1.9 \times 10^5$)和待测物对氯苯胺分子离子 m/z 128 的离子信号强度($Q_2 = 1.0 \times 10^3$)分别比 DAPCI-MS 的结果(分别为 $Q_3 = 6.5 \times 10^6$ 和 $Q_4 = 3.2 \times 10^4$)低一个数量级。这说明 DESI-MS 对该

表1 8种芳香胺的DAPCI-MS串联质谱信息

Tab. 1 DAPCI-MS/MS information for 8 aromatic amines on the surface of cotton textile

编号	化合物	$[M + H]^+$	碎片 (MS/MS)	中性丢失
1	邻甲苯胺	108	108→93 →91 →65	$\cdot CH_3 \cdot NH_3 \cdot NH_3 + \cdot C_2H_2$
2	对氯苯胺	128	128→93	$\cdot Cl$
3	3-氨基对甲苯甲醚	138	138→123 →106	$\cdot CH_3$ $\cdot CH_3OH$
4	2,4,5-三甲基苯胺	136	136→121 →119 →91	$\cdot CH_3$ $\cdot NH_3$ $\cdot 3CH_3$
5	4-邻氯甲苯胺	142	142→127 →125 →107	$\cdot CH_3 \cdot NH_3 \cdot Cl$
6	2-萘胺	144	144→127 →117	$\cdot NH_3 \cdot HCN$
7	邻茴香胺	124	124→109 →92	$\cdot CH_3 \cdot CH_3OH^+$
8	2,6-二甲苯胺	122	122→107 →105	$\cdot CH_3 \cdot NH_3$

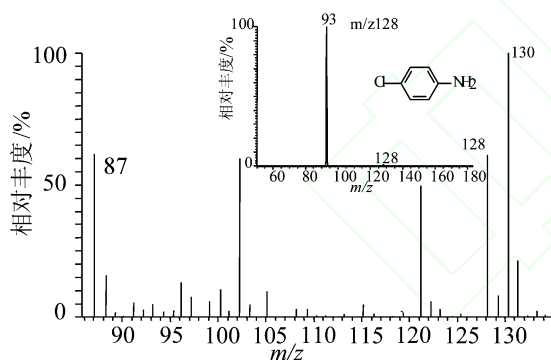
图3 棉布上的对氯苯胺(m/z 128)的DESI-MS质谱图

Fig. 3 Mass spectra of 4-Chloroaniline on the surface of cotton textile recorded by ESI-MS

芳香胺的灵敏度和选择性不如DAPCI-MS,这主要是由于DAPCI离子源在高压放电中能产生比DESI高浓度的初级试剂离子,从而获得更好的检测结果。

2.4 灵敏度和线性范围 选取不含待检测物芳香胺的棉布作为空白样品,对每种待检测的芳香胺,分别配置5种不同浓度系列的标准工作溶液滴于同一类棉布上,分别得到不同浓度($0.1 \sim 1.0 \times 10^{-5} \mu\text{g}/\text{mm}^2$)的5张棉布。在优化的实验条件下,进行DAPCI-MS分析。为排除假阳性,选取目

标化合物的质子化分子离子 $[M + H]^+$ 进行CID实验,将二级质谱中的特征碎片离子选择为定量测定离子。用实验测得的二级质谱信号扣除背景的净响应信号强度表示,每个浓度的标准溶液测定6次,将所得二级碎片离子的净响应信号强度的平均值和对应的目标物浓度的常用对数 $\lg c$ 的比值做校正工作曲线,得到纺织品中8种芳香胺的线性方程(见表2)。实验结果表明,在 $0.1 \sim 1.0 \times 10^{-5} \mu\text{g}/\text{mm}^2$ 范围内,两者具有较好的线性关系,相关系数的平方 $R^2 \geq 0.9922$ 。采用空白样品棉布表面上滴加标准芳香胺溶液,根据 $\text{LOD} = \rho 3\sigma/S$ 公式(其中, ρ 表示待测物的浓度, σ 为空白样品测量的标准偏差, S 为6次测量的平均值),以信噪比 $S/N = 3$ 为检出限的判定标准,得到8种芳香胺的检出限(见表2)。由表2可知,8种芳香胺的检测限都在 $0.02 \sim 0.58 \text{ pg}/\text{mm}^2$ (大约相当于 $0.25 \sim 7.25 \times 10^{-3} \text{ mg}/\text{kg}$)范围内,低于国家标准($\text{LOD} \leq 20 \text{ mg}/\text{kg}$)^[2]和欧盟最新的规定($\text{LOD} \leq 30 \text{ mg}/\text{kg}$)^[1],可与最近的DESI-MS结果相比较^[9]。

2.5 回收率和精密度

将空白棉布样品表面滴上不同浓度的芳香胺标准溶液,配置成 $0.1, 1.0$ 和 $10.0 \text{ pg}/\text{mm}^2$ 3种不同浓度的标准样品。如表3所示,6次检测的相对

标准偏差 (RSD) 在 1.8% ~ 4.3% 范围之内, 可与 DESI-MS 结果相比较^[9]。除了 2,4,5-三甲基苯胺的回收率小于 80% (78.4%), 其它芳香胺的回收率在 80.3% ~ 90.7% 之间, 表明本方法的回收率和精密度还是可靠的。与 GC-MS 或者 LC-MS

等传统方法相比较, 回收率相对较低的主要原因在于, 本方法在进行质谱分析之前没有进行萃取、富集、分离等样品前预处理过程, 而是对棉布上的芳香胺直接进行检测, 造成大量芳香胺溶液浸入棉布里层而降低了回收率。

表 2 绵纺织品表面 8 种致癌芳香胺的 DAPCI-MS 检测结果

Tab. 2 Quantitative detection of 8 carcinogenic aromatic amines on the surface of cotton textile by DAPCI-MS

化合物编号	选择离子 (<i>m/z</i>)	线性方程	相关系数 (<i>R</i> ²)	检出限 <i>ρ</i> /(pg/mm ²)
1	93	$Y = 9546.2 + 1445.4x$	0.9978	0.02
2	93	$Y = 7162.4 + 1281.6x$	0.9947	0.14
3	106	$Y = 10320.6 + 1855.4x$	0.9976	0.05
4	119	$Y = 5683.7 + 963x$	0.9922	0.58
5	107	$Y = 6980.9 + 1190.7x$	0.9936	0.19
6	117	$Y = 6919.2 + 1226x$	0.9935	0.33
7	109	$Y = 7252 + 1281.2x$	0.9958	0.09
8	107	$Y = 11082.7 + 1937.7x$	0.9978	0.02

表 3 绵纺织品表面上 8 种致癌芳香胺的回收率和精密度 (*n* = 6)

Tab. 3 Recoveries and precisions for 8 aromatic amine measurements on the surface of cotton textile

编号	加标量 0.1 pg/mm ²		加标量 1.0 pg/mm ²		加标量 10.0 pg/mm ²	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
1	86.9	2.6	87.4	2.3	89.9	1.8
2	81.4	3.9	84.0	2.7	85.3	2.5
3	85.8	2.3	87.6	2.1	89.1	1.6
4	78.4	4.3	80.7	3.1	82.2	3.6
5	82.7	3.8	83.9	3.0	84.5	2.4
6	80.3	4.1	81.2	3.5	82.6	2.8
7	84.2	3.6	85.9	2.6	86.4	3.4
8	86.5	2.7	88.3	1.9	90.7	1.8

2.6 样品检测 采用本方法对分别从专卖店和超市购买的 3 套不同品牌的棉衣, 在不对衣服进

行任何处理的情况下, 分别进行了检测。结果见表 4。

表 4 3 套成人棉衣表面芳香胺的 DAPCI-MS 检测结果

Tab. 4 Quantitative detection of aromatic amines on the surface of 3 actual adult clothes samples by DAPCI-MS

编码	芳香胺	平均值 <i>w</i> /(mg/kg)	加标量 <i>w</i> /(mg/kg)	测得量 <i>w</i> /(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
1	邻甲苯胺	1.40	1.0	2.15	89.6	3.3
	2,4,5-三甲基辛胺	1.80	1.0	2.34	83.6	4.2
2	未检测到	—	1.0	0.92	92.0	3.2
	邻甲苯胺	0.28	1.0	1.21	88.3	4.1
3	2,6-二甲苯	0.89	1.0	1.78	94.2	2.9
	2-苯胺	2.89	10.0	11.66	90.5	3.9

参考文献

- [1] Commission regulation (EU) No 126/2013 of 13 February 2013, amending annex XVII to regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the REACH, Official Journal of the European Union
- [2] GB/T 17592 - 2011 纺织品禁用偶氮染料的测定
- [3] Oliveira D P, Carneiro P A, Sakagami M K, *et al.* Environ Mutagen, 2007, 626(1): 135
- [4] 张文文, 孟品佳, 孟 梁, 等. 分析试验室, 2013, 32(1): 44
- [5] 唐川江, 聂锦梅, 王晓宁, 等. 分析试验室, 2011, 30(9): 75
- [6] Takáts Z, Wiseman J M, Gologan B, *et al.* Science, 2004, 306(5695): 471
- [7] Harper J D, Charipar N A, Mulligan C C, *et al.* Anal Chem, 2008, 80(23): 9097
- [8] Jia B, Ouyang Y Z, Hu B, *et al.* J Mass Spectrom, 2011, 46(3): 313
- [9] Yang S P, Han J, Huan Y F, *et al.* Anal Chem, 2009, 81(15): 6070

Direct detection of carcinogenic aromatic amines in textiles by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry

OUYANG Yong-zhong*, CHEN Lin-fei and DENG Jin-lian (Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, Nanchang Key Laboratory for Gas Phase Molecular Science, Software College, East China Institute of Technology, Nanchang 330013), Fenxi Shiyanshi, 2014, 33(3): 277 ~ 281

Abstract: Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry (DAPCI-MS) was employed for fast detection of 8 carcinogenic aromatic amines on the surface of textile, without any sample pretreatment. Results show that relatively high sensitivity has been obtained in the present study, even though no sample pretreatment were carried out. Low limits of detection ($LOD = 0.02 \sim 0.58 \text{ pg/mm}^2$), acceptable relative standard deviation ($RSD = 1.8\% \sim 4.3\%$), and reasonable recoveries ($78.4\% \sim 90.7\%$) were achieved with this method for direct detection of 8 carcinogenic aromatic amines on the highly rough surface of textile. The average analysis time for each single sample was less than 30 seconds. DAPCI-MS is proved to be a useful tool for rapid detection of aromatic amines on the highly rough surface of various types of textile materials, which are composed of silk, hemp, wool, etc., respectively. Due to the advantages of minimal sample procedure, easy operation, and nondestructive test, the method developed here has promising applications for online quality monitoring of carcinogenic aromatic amines on the surface of textiles.

Keywords: Carcinogenic aromatic amines; Textile; DAPCI-MS; Tandem mass spectrometry