

# 液质联用测定纺织品中 6 种工业染料

## LCMS-023

**摘要：**应用液相色谱质谱串联技术，建立了 6 种工业染料的检测方法。以 C18 反相色谱柱为分析柱，甲醇和 0.02 % 甲酸水溶液为流动相，采用 LCMS-2020 进行定量分析。实验结果表明：保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.13~0.45 % 和 1.18~4.90 % 之间，仪器精密度良好；在 0.3~2.0 mg/L 浓度范围内校准曲线相关系数均大于 0.9994，方法检出限和方法定量限分别在 0.0005~0.0048 mg/kg 和 0.001~0.015 mg/kg 之间。适合于第三方等检测机构等对纺织品中 6 种工业染料快速检测。

**关键词：**液质联用色谱仪 纺织品工业染料

染料在纺织工业中被广泛使用，然而部分染料直接接触人体会引起皮肤、粘膜和呼吸道过敏，称为致敏性分散染料，对人体有很大危害，许多国家和世界权威组织颁布了严格的法规和技术标准进行限制。欧盟 2002/371/EC 决议要求纺织品中有害染料的检测限量为 50 mg/kg。随着人们对生态纺织品理念的提高，许多纺

织品环保组织规定在样品上不得检出相关染料。因此，建立快速、灵敏度高的纺织品中致敏染料的检测技术十分必要。本文使用岛津液质联用色谱仪 LCMS-2020，建立了 6 种工业染料检测方法，此方法简单、快速和灵敏度高，供相关检测人员参考。

### 实验部分

#### 1.1 仪器

本实验使用岛津液相色谱单四极杆质谱仪 LCMS-2020 系统。具体配置为 LC-20ADXR×2 输液泵，DGU-20A3 在线脱气机，SIL-20ACXR 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-2020 单四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.53 色谱工作站。

#### 1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器：LC-20A 系统

色谱柱：菲罗门 2.1×50 mm, 2.6μm

流动相：A 相 -0.02 % 甲酸水溶液；B 相 - 甲醇

流速：0.4 mL/min

进样体积：1 μL

柱温：40℃

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 35%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
4	Pumps	Pump B Conc	70
5.1	Pumps	Pump B Conc	98
6.0	Pumps	Pump B Conc	98
6.1	Pumps	Pump B Conc	35
8.0	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器：LCMS-2020

离子源：ESI，正离子扫描

离子源接口电压：4.5 kV

雾化气：氮气 1.5 L/min

干燥气：氮气 15 L/min

脱溶剂管温度：300℃

加热模块温度：400℃

扫描模式：选择离子监测 (SIM)

SIM 参数：见表 1

表 2 SIM 参数

编号	中文名	英文名	CAS号	Event time(s)	选择离子
1	酸性紫 49	acid violet 49	1694-09-3	0.2	712.2
2	溶剂黄 1	solvent yellow 1	60-09-3	0.2	198.2
3	碱性紫 1	basic violet 1	8004-87-3	0.2	358.2
4	溶剂黄 3	solvent yellow 3	97-56-3	0.2	226.2
5	溶剂黄 2	solvent yellow 2	60-11-7	0.2	226.2
6	溶剂蓝 4	solvent blue 4	6786-83-0	0.2	470.2

#### 1.3 样品制备

样品前处理方法：取 5-10 g 样品，纺织品样品剪碎至 0.5 cm×0.5 cm。准确称取样品 1.0 g 加入到前处理瓶中，准确加入 10 mL 甲醇，70℃ 下超声萃取 30 min，冷却到室温后取萃取液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后上机测试。

标准溶液配制：用甲醇配制 500 mg/L 混合储备液溶液。超声 10 min 后用甲醇稀释成浓度分别为 0.3、0.5、1.0、1.5 和 2.0 mg/L 的混合标准工作溶液。

## 结果讨论

### 2.1 标准样品的色谱图

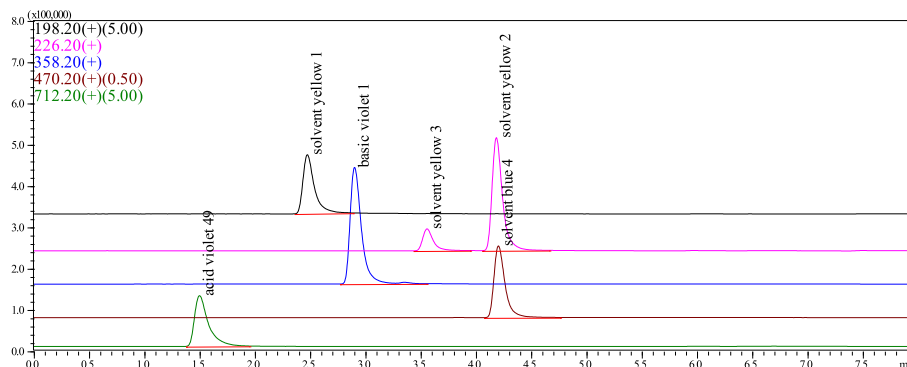


图1 标准样品色谱图(1.0mg/L)

### 2.2 线性关系

将配制的 0.3、0.5、1.0、1.5 和 2.0 mg/L 不同浓度的标准溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法制作校准曲线，如下图所示线性良好。线性方程、相关系数和线性范围见表 3。

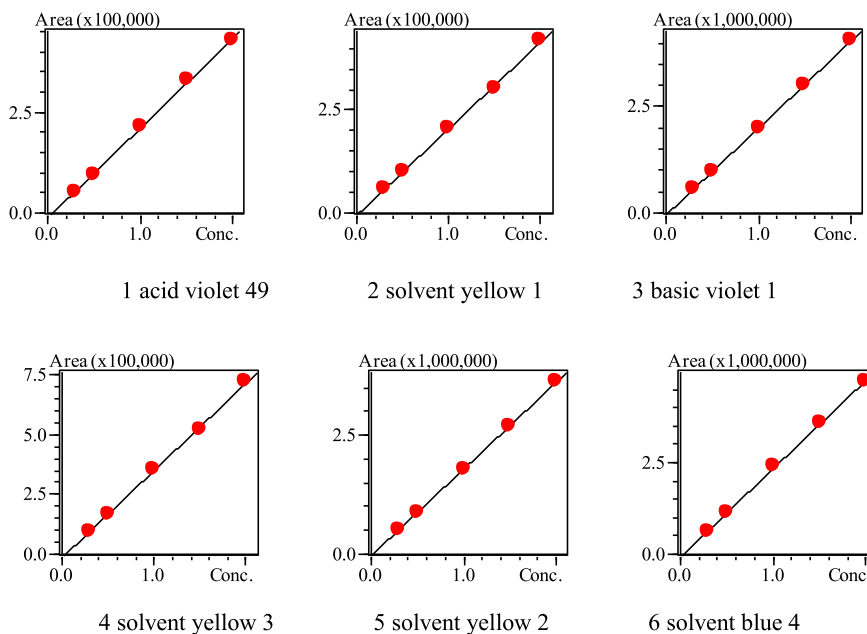


图3 二十三种农药标准工作曲线

表3 二十三种物质的校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数R	线性范围 (mg/L)
1	acid violet 49	$Y = (223732)X + (-1343.1)$	0.9994	0.3~2.0
2	solvent yellow 1	$Y = (210375)X + (-579.08)$	0.9996	0.3~2.0
3	basic violet 1	$Y = (2.04723e+006)X + (-4962.6)$	0.9999	0.3~2.0
4	solvent yellow 3	$Y = (365005)X + (-1560.5)$	0.9997	0.3~2.0
5	solvent yellow 2	$Y = (1.82197e+006)X + (-1205.8)$	0.9999	0.3~2.0
6	solvent blue 4	$Y = (2.41247e+006)X + (-6037.9)$	0.9997	0.3~2.0

### 2.3 精密度实验

对 0.3 mg/L 和 1.0 mg/L 混合标准溶液连续 6 次进样，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。2 个浓度标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.13~0.45 % 和 1.18~4.90 % 之间，仪器精密度良好。

表4 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

编号	样品名称	RSD% (0.3mg/L)		RSD% (1.0mg/L)	
		R.T	Area	R.T	Area
1	acid violet 49	0.45	4.90	0.37	4.00
2	solvent yellow 1	0.32	2.15	0.25	3.16
3	basic violet 1	0.31	2.70	0.22	2.30
4	solvent yellow 3	0.26	2.12	0.18	2.04
5	solvent yellow 2	0.22	2.36	0.13	1.18
6	solvent blue 4	0.26	3.66	0.15	2.63

### 2.4 灵敏度分析

使用浓度为 0.3 mg/kg 基质加标溶液进样分析，6 种染料的最低检出限 (S/N=3, LOD 表示)、最低定量限 (S/N=10, LOQ 表示) 结果如表 5 所示。图 4 为 0.3 mg/kg 基质加标样品色谱图。

表5 六种物质的检出限和定量限

编号	名称	信噪比	检出限(mg/kg)	定量限(mg/kg)
1	acid violet 49	233.3	0.0042	0.013
2	solvent yellow 1	209.5	0.0048	0.015
3	basic violet 1	2152.6	0.0005	0.001
4	solvent yellow 3	255.4	0.0040	0.012
5	solvent yellow 2	684.9	0.0015	0.004
6	solvent blue 4	1335.6	0.0007	0.002

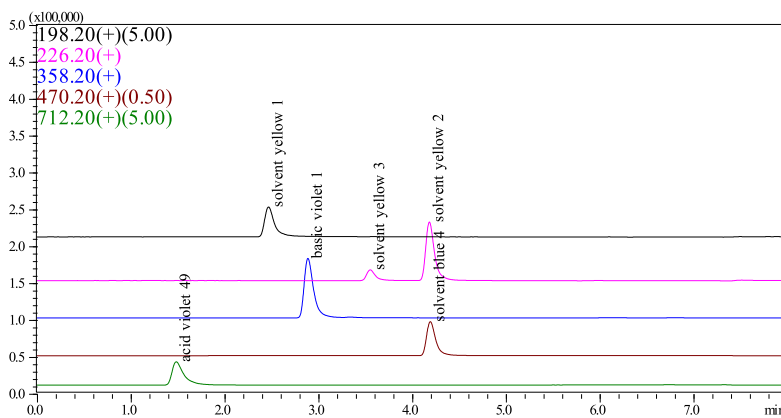


图4 加标样品色谱图 (0.3mg/kg)

### 2.5 实际样品分析

将所建立的分析方法用于实际纺织品样品分析，均未检测到 6 种染料。图 5 为纺织品样品 SIM 色谱图。

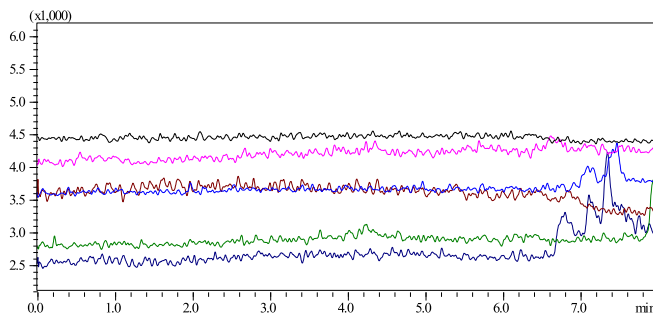


图5某纺织样品的色谱图

## ■ 结论

本文建立了一种使用岛津液质联用色谱仪 LCMS-2020 测定纺织品中 6 种致敏工业染料的分析方法。不同浓度的精密度实验结果表明: 保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.13~0.45% 和 1.18~4.90% 之间, 仪器精密度良好; 在 0.3~2.0 mg/L 浓度范围内校准曲线相关系数均大于 0.9994, 方法检出限和方法定量限分别在 0.0005~0.0048mg/kg 和 0.001~0.015mg/kg 之间。该方法分析速度快、重复性好、灵敏度高, 适合于纺织品中此 6 种工业染料的日常检测。