

液质联用法测定纺织品中地乐酚残留量的应用研究

蔚 彪

(北京市产品质量监督检验院 国家纺织及皮革产品质量监督检验中心,北京 100025)

摘要:采用液相色谱-质谱联用法(LC-MS/MS)对纺织品中地乐酚残留量的测定进行了研究。结果表明,采用C18色谱柱,优化液相色谱和质谱条件,能实现地乐酚的定性定量分析。方法的检出限($S/N=3$) $0.0001\ \mu\text{g}/\text{kg}$,回收率 $90.63\%\sim 95.54\%$,相对标准偏差 $1.09\%\sim 2.77\%$ 。

关键词:LC-MS/MS;纺织品;地乐酚

中图分类号:TS107.4

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2020)02-0039-03

在纺织原材料的生长过程中,经常会使用各种农药制剂以保证纺织原材料的产量。在纺织原材料的后续加工过程中大部分农药会被去除,但仍可能有部分残留在最终产品上,其中有些易经皮肤被人体所吸收,造成潜在的健康威胁,此外,也会导致生态环境污染^[1-3]。目前测定纺织品中农药残留的方法主要有气相色谱-质谱法、高效液相色谱法和液相色谱-质谱法^[4-6]。地乐酚归属于有机氮农药,是触杀型除草剂。人体短间接接触地乐酚,会对胃肠道系统和中枢神经系统造成伤害,若长时间接触,肾、肝、血液、眼睛和免疫系统也会受到影响。因此,快速准确测定其在纺织产品中的含量尤为重要。

本文采用液相色谱质谱联用技术对经过提取、合并和浓缩的纺织样品中的地乐酚的含量进行测定,通过优化色谱和质谱条件如毛细管裂解电压、定性定量离子、碰撞能量等参数,建立了纺织品中地乐酚残留量的分析方法,并进行了检出限、回收率和精密度试验。

1 试验部分

1.1 主要仪器及试剂

仪器:Agilent 1200LC-Agilent 6410 安捷伦三重串联四级杆质谱仪(美国安捷伦科技有限公司);电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司);全玻璃微孔过滤器(规格 $1\ 000\ \text{ml}$,天津津腾实验设备有限公司);RE-5299 真空旋转蒸发器(上海振捷试验设备有限公司);QL-866 旋涡混合器(江苏海门市其林贝儿仪

器制造有限公司); $0.45\ \mu\text{m}$ 100 尼龙过滤膜(美国安捷伦科技有限公司)。

试剂:地乐酚标准品(德国 Dr Ehrenstorfer 公司);色谱级甲醇(迪马科技有限公司);试验用水均为超纯水。

1.2 标准品的配制

称取 $10\ \text{mg}$ 地乐酚标准品,以色谱级甲醇为溶剂,配制成浓度为 $100\ \text{mg}/\text{L}$ 的标准储备液。取 $1\ \text{ml}$ 标准储备液,以色谱级甲醇为溶剂,定容至 $100\ \text{ml}$,得到浓度为 $1\ \text{mg}/\text{L}$ 的标准工作液。按试验所需依次将标准工作液稀释到特定浓度。

1.3 试验步骤

取代表性纺织品样品,将其剪碎至 $5\ \text{mm}\times 5\ \text{mm}$ 小片,混匀。称取 $2.0\ \text{g}$ (精确至 $0.01\ \text{g}$)试样3份(供平行试验用),置于 $100\ \text{ml}$ 具塞锥形瓶中,加入 $20\ \text{ml}$ 甲醇,将反应器密闭,于旋涡混合器以 $3\ 000\ \text{r}/\text{min}$ 均质 $2\ \text{min}$,使所有试样浸于液体中,于超声波提取器中提取 $20\ \text{min}$ 后过滤,将锥形瓶中所有试液全部倒入 $100\ \text{ml}$ 浓缩瓶中,残渣再用 $10\ \text{ml}$ 甲醇超声提取 $5\ \text{min}$,合并滤液,收集于 $100\ \text{ml}$ 浓缩瓶中,于 $40\ ^\circ\text{C}$ 水浴旋转蒸发浓缩至近干,用甲醇溶解并定容至 $2.0\ \text{ml}$,过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜后,供液相色谱-质谱/质谱测定和确证^[7]。

1.4 LC-MS/MS 条件

色谱柱:Agilent Zorbax Eclipse XDB C18($4.6\ \text{mm}\times 50\ \text{mm}\times 1.8\ \mu\text{m}$);

流速: $0.4\ \text{ml}/\text{min}$;

柱温: $35\ ^\circ\text{C}$;

进样量: $10\ \mu\text{l}$;

流动相 A:超纯水;

流动相 B: 甲醇;

等梯度洗脱, 0~5 min, 流动相 B 5%;

质谱条件: 电喷雾离子源 (ESI); 离子化模式: 负模式; 毛细管电压: 4 000 V; 雾化气压力 (Nebulizer): 40 psi; 干燥器流量 (Gas Flow): 9 L/min; 干燥器温度 (Gas Temp): 350 °C。

2 结果与讨论

2.1 毛细管裂解电压的选择

采用 LC-MS/MS 中的 MS2 SIM 扫描模式, 监测地乐酚中质荷比为 293 的母离子, 其丰度值与毛细管裂解电压 (Fragmentor) 的关系如图 1 所示。当质谱毛细管裂解电压在 80~130 V, 地乐酚的响应信号随裂解电压升高而逐渐增强; 当电压在 130~160 V 范围内, 其响应信号随裂解电压升高而逐渐减弱。质谱毛细管裂解电压在 130 V 时, 地乐酚的响应信号最佳。

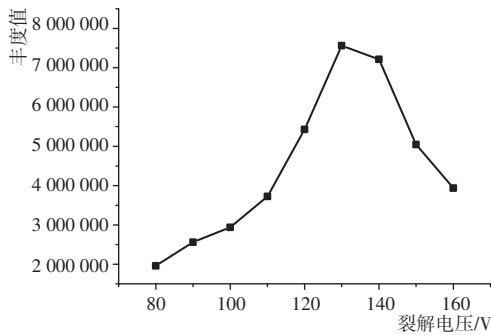


图 1 质谱毛细管裂解电压选择

2.2 定性、定量离子的选择

基于优化好的 Fragmentor 条件, 质谱采用子离子 (Product) 扫描模式, 进一步确定地乐酚的定量离子和辅助定性离子。在碰撞池中地乐酚的母离子与高纯氮相互作用, 产生碎片离子, 结果如图 2 所示, 地乐酚的母离子为 293, 母离子产生的碎片离子为 134、163 和 193, 故选取 134 为地乐酚的定量离子, 163 为其辅助定性离子。

2.3 碰撞能量的选择

采用 LC-MS/MS 中的 Product 采集模式, 监测地乐酚中质荷比为 134、163 和 193 的子离子, 其丰度值与碰撞池碰撞能量的关系如图 3 所示。地乐酚的 3 个子离子的相应信号均随碰撞能量 (Collision Energy) 的增大, 呈先增强后减弱的变化趋势。这是因为随着碰撞能量进一步增大, 碰撞池中新产生的子离子进一步碎裂。因此选取 134、163 和 193 的最佳碰撞能量分布

为 35 eV、30 eV 和 35 eV。

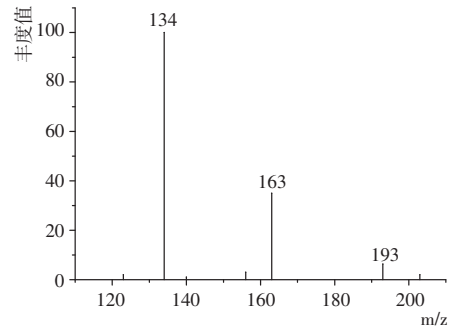


图 2 定性定量离子选择

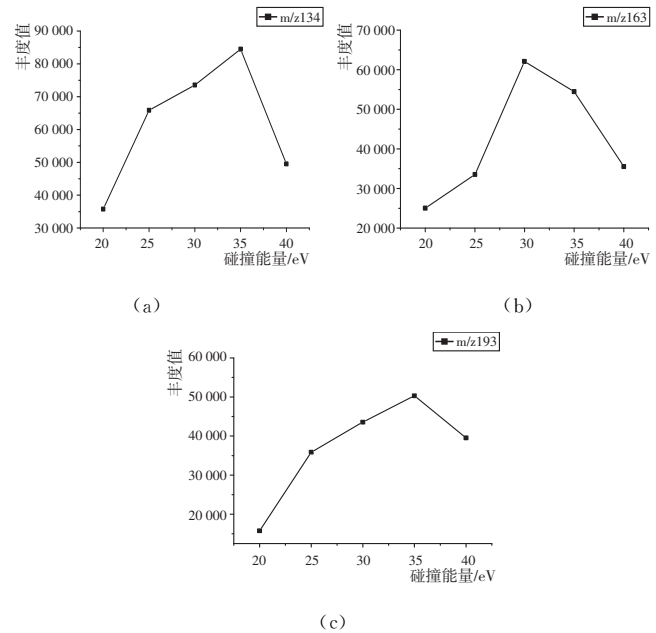


图 3 地乐酚质谱碰撞池碰撞能量选择

2.4 MRM 色谱峰分析

在上述优化好的 LC-MS/MS 质谱 Fragmentor 和 Collision Energy 条件下, 采用 MRM 方式, 监测特征离子 m/z: 134、163 和 193, 测定 100 ng/ml 标准溶液。测定结果如图 4 所示, 地乐酚的保留时间为 0.957 min, 色谱峰峰形较好, 其中 134、163 和 193 的相对丰度比为 100 : 35 : 6。可根据 MRM 色谱峰中的保留时间和碎片离子的相对丰度比进行定性分析, 根据 m/z: 134 的峰面积对地乐酚进行定量分析。

2.5 线性方程和检出限

采用不同浓度的地乐酚标准溶液进行测定, 以其峰面积 Y 对质量浓度 X ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 绘制标准曲线, 如图 5 所示。在质量浓度范围为 0~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时其线性关系良好, 线性方程 $Y = 1.169\ 07 \times 10^4 X + 3.069\ 6 \times 10^4$, 相关系数 $R^2 = 0.998\ 7$, 可以满足定量分析的需

要。当 $S/N=3$ 时,方法检出限为 $0.0001 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

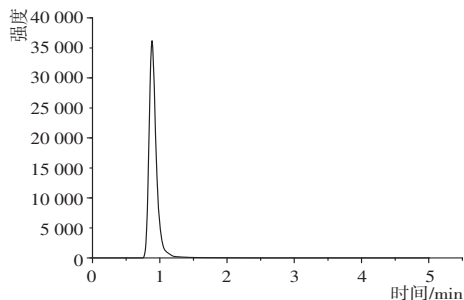


图4 地乐酚溶液的MRM色谱图

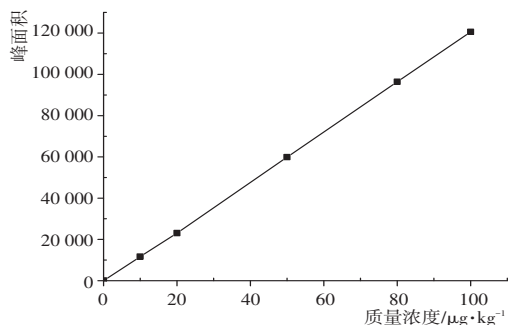


图5 地乐酚标准曲线

2.6 回收率和精密度

对同一待测样品(样品中地乐酚含量未检出)添加不同浓度水平的地乐酚标准品,采用LC-MS/MS测定方法的回收率和精密度,每个水平单独测定5次,结果见表1。

表1 方法的回收率和精密度数据

添加浓度 $/\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	测定值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$					回收率 $/\%$	RSD $/\%$
	1	2	3	4	5		
15	13.09	13.28	13.47	14.02	14.11	90.63	2.77
35	31.13	33.25	32.23	33.56	33.14	93.32	2.41
85	80.05	80.16	81.57	82.35	81.93	95.54	1.09

从表1可以看出,在不同添加水平下,地乐酚的回收率为 $90.63\%\sim 95.54\%$,相对标准偏差为 $1.09\%\sim 2.77\%$ 。

3 结语

运用液相色谱质谱联用分析方法,采用XDB-C18色谱柱,优化液相色谱和质谱条件,能够对纺织品中的地乐酚残留量进行精确定性和定量,建立了利用液质联用技术测定纺织品中地乐酚含量的分析方法。本方法具有简便、快捷,能在2 min内出检测结果,测定结果准确。在 $0\sim 100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度范围内具有良好的线性关系,相关系数为 0.9987 ,加标回收率在 $90.63\%\sim 95.54\%$ 之间,相对标准偏差小于 5% ,最低检出限为 $0.0001 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。测定检出限和应用范围满足了目前国内外监测限量的要求^[8-9]。

参考文献:

- [1] 李淑岩,王春英,孙艳,等.栗子中地乐酚残留量测定的研究[J].现代商检科技,1998,(6):44-46.
- [2] 贾海彬.纺织品农药残留检测[D].苏州:苏州大学,2016.
- [3] 张翔.纺织品中农药残留的检测[D].北京:北京服装学院,2007.
- [4] 孙剑,郭长虹,余晓志,等.GC-MS测定纺织品中有机磷农药含量检测方法研究[J].广东化工,2014,41(13):259-261.
- [5] 张翔,廖青,张焱.高效液相色谱法同时检测棉纺织品中的9种有机氯农药残留[J].色谱,2007,(3):380-383.
- [6] 薛建平.快速溶剂萃取-液相色谱-串联质谱法同时测定纺织品中有机氮农药和苯氧羧酸农药的残留[J].分析试验室,2017,36(7):778-784.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局.纺织品农药残留量的测定第5部分:有机氮农药:GB 18412-2008[S].北京:中国标准出版社,2009:1-6.
- [8] Oeko-Tex Association.Oeko-Tex Standard 100[S].
- [9] 纺织工业标准化研究所.生态纺织品技术要求:GB/T 18885-2009[S].

Study on the Determination of Residues of Dinoseb in Textiles by Liquid Chromatography-mass Spectrometry

WEI Biao

(National Textile and Leather Product Quality Supervision Testing Center,
Beijing Products Quality Supervision Institute, Beijing 100025, China)

Abstract: LC-MS/MS method was developed for the determination of residual dinoseb in textiles. The results showed that both the qualitative and the quantitative analysis of dinoseb could be achieved by optimizing the conditions of LC-MS/MS with C18 column. The detection limit ($S/N=3$) was $0.0001 \mu\text{g}/\text{kg}$, the recovery was $90.63\%\sim 95.54\%$ and the RSD was $1.09\%\sim 2.77\%$.

Key words: LC-MS/MS; textile; dinoseb