

纺织品中致癌性芳香胺的质谱成像

丁丽英, 胡 斌, 杨水平, 李建强, 陈焕文

(东华理工大学化学生物与材料科学学院, 江西 抚州 344000)

摘要:表面解析常压化学电离串联质谱(SDAPCI-MSⁿ)可以在无需样品预处理的条件下直接检测纺织品中存在的致癌性邻甲苯胺。在此基础上,分别以质子化邻甲苯胺(m/z 108)及其特征峰碎片离子(m/z 91)为探针,对穿过的衣服袖口进行二维质谱扫描,用不同颜色表示袖口上芳香胺信号强度的高低,在无损衣服的情况下获得该袖口上邻甲苯胺的质谱影像。从分子层次上对衣袖中邻甲苯胺的分布进行可视化表达,所成像图的空间分辨率达 0.2 mm²,对了解致癌性芳香胺在纺织品中的分布具有重要意义。

关键词:表面解析常压化学电离串联质谱(SDAPCI-MSⁿ); 纺织品; 邻甲苯胺; 无损; 质谱影像; 可视化
中图分类号: O 657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2010)02-0079-04

Imaging Carcinogenic Aromatic Amines in Textiles by Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Tandem Mass Spectrometry

DING Li-ying, HU Bin, YANG Shui-ping, LI Jian-qiang, CHEN Huan-wen

(Department of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China)

Abstract: Toluidine, a typical carcinogenic aromatic amine in textile sample was directly and non destructively detected by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry (SDAPCI-MSⁿ). The protonated toluidine (m/z 108) and the characteristic fragment (m/z 91) of the protonated toluidine were used as a molecular probe, respectively, to image the toluidine molecules in the sleeves dressed, without any sample pretreatment. As a result, the distribution of toluidine located in the textile sample was successfully visualized by the SDAPCI-MS imaging, in which different colours shows different signal levels of the aromatic amine. The special resolution achieved was 0.2 mm², providing useful information of the aromatic amine to understand the distribution of carcinogenic aromatic amines in textiles.

Key words: surface desorption atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry (SDAPCI-MSⁿ); textile; toluidine; nondestructive; imaging; visualization

偶氮染料由于其功能的多样性被广泛的应用于纺织品和印染工业,但是芳香胺对人体和动物有潜在的致癌性。在人体代谢物(如汗液)的作用下,偶氮染料易发生还原分解反应,释放出致癌性的芳香胺化合物,被人体吸收后,会使人体 DNA 发生变化,成为人体病变的诱发因素。欧盟已经禁止进出口和销售皮肤长期接触含有超过指定胺类检测限的纺织品和消费品^[1]。因此,对纺织品中致癌性芳香胺的快速、无损检测具有重要意义。目前,针对纺织品中禁用偶氮染料的监控都是检测 24 种致癌芳香胺,一般采用色谱-质谱联用技术^[2-5]。例如,纺织品中禁用偶氮染料或致癌性芳香胺检测的 3 种国标方法都是基于分离分析的联用方法,包括高效液相色谱法(HPLC)^[6]、气相色谱-质谱法(GC/MS)^[7]和薄层色谱法(TLC)^[8]等。这些检测方法均是通过将样品中偶氮染料及芳香胺进行萃取、还原后进行分离测定,手续较为繁琐,难以满足纺织品快速质量检测的实际需要,特别对其分布更是无法确认。

目前,电喷雾解吸电离源(DESI)在无需样品预处理的情况下对样品中痕量芳香胺进行快速无损检测,取得了较好的效果^[9]。表面解吸常压化学电离质谱(SDAPCI-MS)^[10-13]综合了电喷雾解吸电离质谱(DESI-MS)无需样品预处理和常压化学电离质谱(APCI-MS)灵敏度高的优点,可在常温、常压下对样品表面的痕量物质进行解吸化学电离和质谱分析。与 DESI 相比,SDAPCI 检测的灵敏度有明显的改善。本工作将自制 SDAPCI 电离源耦合到 LTQ 线性离子阱质谱仪中,在无需样品预处理的情况下,对衣袖表面的芳香胺进行原位快速测定,并利用其在串联质谱中获得的痕量待测物邻甲苯胺的特征离子一级质谱峰(m/z 108)和二级质谱峰(m/z 91)对衣袖进行质谱成像,从分子层次确定其分布。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SDAPCI 离子源:实验室自制^[14-17],解吸气出口喷嘴直径为 0.1 mm,其中的放电针直径为 0.05 mm;LTQ XL 增强型线性离子阱质谱仪:美国 Finnigan 公司产品,配有 Xcalibur 数据处理系统。实验设置 SDAPCI 离子源为正离子检

测模式,质量范围 50~600 u,电离电压 3.5 kV,粒子传输管温度 200 °C,解吸气(N_2)气压 0.15 MPa,从装有解吸液的锥形瓶通过,以 α 角为 30° 喷出。解吸气出口到测定点距离为 1 mm。二级质谱选定离子的隔离宽度为 1.5 u,碰撞能量为 31%,其他条件系统自动优化。

解吸液: V (蒸馏水): V (甲醇)=1:1 的溶液,现配现用;甲醇(色谱纯, Fisher Scientific);所用水为二次蒸馏水。衣服选自穿戴时间为一周的白色棉布衬衣,袖口的皱褶部位用于质谱成像。

1.2 实验方法

实验前先将衣服袖口的光栅图片引入(import)Auto CAD 软件中,定义好坐标原点,确定好质谱扫描区域内各个点的坐标(X, Y),用 Excel 记录下来后,将袖口放入具有三维调节功能的样品台上,采用 SDAPCI 质谱仪按照事先定义好的点进行 X, Y 两方向顺次扫描。测定时线性地改变样品台位置,每间隔 0.45 mm 采集 1 次数据,空间分辨率约为 0.45 mm \times 0.45 mm,即约 0.2 mm²。每个坐标点采集 1 次数据,记录每次扫描的时间和所对应点的坐标,以便在谱图上找到该点的峰度值(Z 值),即在质谱图上的某个时间(t)—峰度值(Z 值)—坐标(X, Y)。将数值 X, Y 和 Z 值分 3 行 3 列输入 Excel 表格中,把 Excel 数据导入 Sufer 软件中成像,则获得具有一定分辨率的质谱影像图。

2 结果与讨论

2.1 衣服上芳香胺的定性鉴定

按拟定实验方法对衣服袖口进行质谱检测,在一级质谱中发现了质子化的邻甲苯胺(m/z 108),邻甲苯胺在正离子模式下易质子化形成 $[M+H]^+$ 分子离子,因而在一级质谱中获得信号峰(m/z 108)。选择 m/z 108 分子离子峰进行二级质谱研究,主要得到特征离子 m/z 93、91、65,示于图 1,分别为母离子丢失 CH_3 、 NH_2 、 $NH_2C_2H_5$ 所致,与文献报道一致^[9],表明衣服上存在致癌物邻甲苯胺。

2.2 邻甲苯胺在衣服袖口上的一级和二级质谱影像

按实验方法获得的邻甲苯胺在衣服袖口上的一级和二级质谱影像示于图 2。图 2a 为衣袖的光谱影像,其中红色虚线为质谱成像区域。图

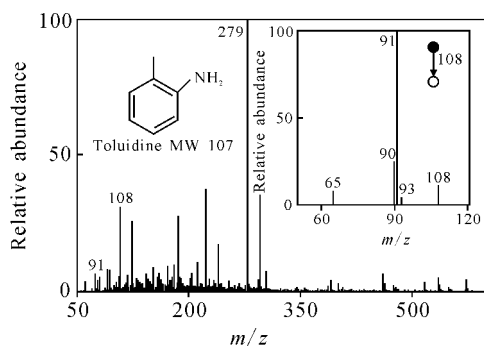


图 1 含有邻甲苯胺衣服的一级质谱和质子化邻甲苯胺(m/z 108)的二级谱图

Fig. 1 Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization (SDAPCI)-mass spectrum of a toluidine tainted textile, the inset shows the MS/MS spectrum of ions detected at m/z 108

2b, 2c 分别为邻甲苯胺一级质谱影像和二级质谱影像。由图 2 可见, 不管是一级质谱影像还是二级质谱影像, 都与衣袖成像区域的轮廓类似, 三者的尺寸和形状完全一致。但是, 质谱影像与光谱影像(即照片)不同, 照片中看到的是各种物质反射光谱成像的结果, 无法从中获得特定物质(如邻甲苯胺)的空间分布。质谱影像可以获得各个不同待测物的空间分布和丰富的分子层次信息, 具有常规光谱成像难以比拟的优点。本实验分别用邻甲苯胺的一级质谱峰(m/z 108)及其特征碎片离子(m/z 91)对衣袖成像。从这两幅质谱影像图中都能看出, 邻甲苯胺都集中在袖口往外凸起的地方, 内凹处分布最少。

从这两幅图对比还可看到, 其中二级质谱影像图的颜色层次分布更明显, 在低浓度区(即图 2b 中的紫色区), 图 2c 中紫色区又分出了两种颜色(蓝紫色和紫色), 更进一步的区分出了在低浓度区最往内凹的缝绉区含邻甲苯胺最少(绝对峰度 9 210)。事实上, 衣袖上往外凸的部位与皮肤接触较多, 而内凹部位则与皮肤接触较少, 这与芳香胺的来源相吻合, 即偶氮染料在人体代谢物(如汗液)的作用下发生还原分解反应, 产生致癌性的芳香胺化合物。

2.3 检测灵敏度、分析速度和分辨率

采用 SDAPCI 检测芳香胺具有较高的灵敏度, 对甲苯胺的检测限达到了 $0.1 \text{ pg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

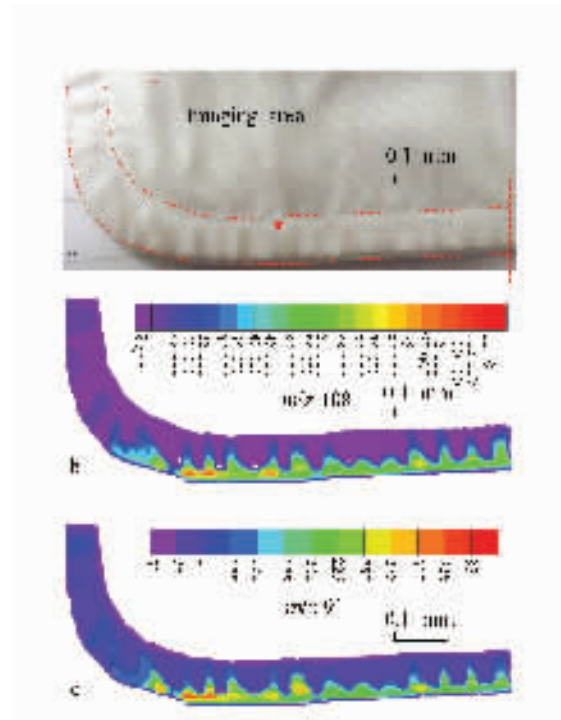


图 2 衣袖中芳香胺的质谱成像

- a. 袖口的光谱影像, 虚线内为质谱成像区域;
- b. 虚线区域的一级 DAPCI 质谱影像;
- c. 虚线区域的二级 DAPCI 质谱影像

Fig. 2 Imaging of aromatic amines in sleeve.

- a. the picture of sleeve, the area inside of the dotted line is the region for MS imaging;
- b. SDAPCI-MS imaging obtained using the signal detected at m/z 108;
- c. SDAPCI-MS/MS imaging obtained using the signal detected at m/z 91

采用 SDAPCI-MS 检测方法, 被检测的纺织品无需样品预处理, 可直接放在样品架上进行数据采集。在 LTQ 质谱仪中, 为保证实验信号的稳定, 一般设置全谱扫描时间为 100 ms。因此, 单个像素的采集时间不到 1 s。但是, 质谱影像需要多维数据, 一般需要较长时间才能够获得足够分辨率的质谱影像。本方法中, 由于 SDAPCI 成像离子源本身尚未成熟, 对空间分辨率的控制能力尚需改进, 以及芳香胺挥发性的影响, 仅获得了 0.2 mm^2 的空间分辨率。作为质谱成像技术而言, 这样的分辨率远比 DESI 等能够达到的分辨率差, 但是, 仍然能够对纺织品中致癌性芳香胺的可视化提供足够的信息, 目前仅适合空间分辨率要求不高的样品的快速质谱成像。

3 结 论

表面解析常压化学电离串联质谱(SDAPCI-MSⁿ)在无需样品预处理的条件下快速检测纺织品中存在的致癌性芳香胺。在无损衣服的情况下,获得了该袖口上邻甲苯胺的质谱影像和较丰富的分子层次影像信息,对衣袖中邻甲苯胺的分布进行了可视化表达,这对于了解致癌性芳香胺在纺织品中的分布具有重要意义。本方法无需样品预处理、检测速度快、通量高,但对挥发性物质的空间分辨率还有待提高。

参考文献:

- [1] 孙占怀. 谈禁用偶氮染料[J]. 化学教育, 2005, 26(6): 1-2.
- [2] STRAUB R F, KEEVER J T. Tailoring the optical and catalytic properties of gold-silver nanoboxes and nanocages by introducing palladium[J]. Anal Chem, 1993, 15(65): 2 131-2 136.
- [3] 李 英, 张 焱, 荆瑞俊, 等. 气相色谱-质谱法测定纺织品中的芳香胺化合物[J]. 印染, 2006, 32(3): 40-42.
- [4] 张 焱, 李 英, 张裕平. 应用 GC-MS 法分离测定棉织物上的禁用芳胺[J]. 光谱实验室, 2006, 23(5): 952-955.
- [5] 海 勇, 田树盛. 气相色谱/质谱法检测棉布样品还原后的联苯胺[J]. 北京服装学院学报, 2003, 24(4): 57-60.
- [6] 国家质量技术监督局. GB/T17592. 2—1998, 纺织品禁用偶氮染料检测方法: 高效液相色谱[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [7] 国家质量技术监督局. GB/T17592. 1—1998, 纺织品禁用偶氮染料检测方法: 气相色谱/质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [8] 国家质量技术监督局. GB/T17592. 3—1998, 纺织品禁用偶氮染料检测方法: 薄层层析法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [9] YANG S P, HAN J, HUAN Y F, et al. Desorption electrospray ionization tandem mass spectrometry for detection of 24 carcinogenic aromatic amines in textiles[J]. Anal Chem, 2009, 81(5): 6 070-6 079.
- [10] 陈焕文, 赖劲虎, 周瑜芬. 表面解吸常压化学电离源的研制及应用[J]. 分析化学, 2007, 35(8): 1 233-1 240.
- [11] YANG S P, DING J H, ZHENG J, et al. Detection of melamine in milk products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. Anal Chem, 2009, 81(7): 2 426-2 436.
- [12] YANG S P, CHEN H W, YANG Y L, et al. Imaging melamine in egg samples by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. Chinese J Anal Chem, 2009, 37(3): 315-318.
- [13] 杨水平, 胡 斌, 李建强, 等. 表面解吸常压化学电离质谱法直接测定奶粉中三聚氰胺[J]. 分析化学, 2009, 37(5): 691-694.
- [14] CHEN H W, ZHENG J, ZHANG X, et al. Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for direct ambient sample analysis without toxic chemical contamination[J]. J Mass Spectrom, 2007, 42(8): 1 045-1 056.
- [15] CHEN H W, LIANG H Z, DING J H, et al. Rapid differentiation of tea products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(25): 10 093-10 100.
- [16] 梁华正, 陈焕文. 表面解吸常压化学电离质谱法快速测定茶叶化学指纹图谱[J]. 应用化学, 2008, 25(5): 519-523.
- [17] ZHU L, GAMEZ G, CHEN H W, et al. Rapid detection of melamine in untreated milk and wheat gluten by ultrasound-assisted extractive electrospray ionization mass spectrometry [J]. Chem Commun, 2009, (5): 559-561.