

ASE-GC-MS 法测定印染污泥中 11 种偶氮染料残留量

钱春苹*, 池 琴

(鄂尔多斯职业学院, 内蒙古 鄂尔多斯 017000)

摘要:采用加速溶剂萃取建立了气相色谱质谱法(GC-MS)测定印染污泥中 11 种偶氮染料残留量。结果表明,11 种偶氮染料在 1.0~100.0 mg/L 范围内具有良好的线性关系,相关系数(R^2)均大于 0.999;加标回收率在 79.8%~104.2%之间,RSD 在 0.9%~3.4%之间,检出限在 0.2~0.5 mg/kg 之间。该法操作简单快速、准确度高、灵敏度高、检出限低,可为印染污泥焚烧及污染防治工作提供检测技术支持。

关键词:加速溶剂萃取;印染污泥;偶氮染料;气相色谱质谱法

中图分类号:TQ423;O657.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)10-0205-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.049

Determination of residue amount of eleven kinds of azo dyestuffs in printing/dyeing sludge by ASE-GC-MS

QIAN Chun-ping*, CHI Qin

(Ordos Vocational College, Ordos 017000, China)

Abstract: The residue contents of eleven kinds of azo dyestuffs in printing/dyeing sludge are determined by gas chromatography mass spectrometry with accelerated solvent extraction. The results show that the residue amount of 11 kinds of azo dyestuffs shows good linear relationship in the range of 1.0-100.0 mg·L⁻¹, and the correlation coefficients are greater than 0.999, the recovery rate is in the array of 79.8%-104.2%, the relative standard deviation is between 0.9% and 3.4%, and the detection limit is in the range of 0.2-0.5 mg·kg⁻¹. This method has the advantages of simple operation, high accuracy, high sensitivity and low detection limit, and can provide technical support for the incineration and pollution control of printing/dyeing sludge.

Key words: accelerated solvent extraction; printing/dyeing sludge; azo dyestuffs; gas chromatography mass spectrometry

印染污泥是纺织行业印染污水处理过程中产生的副产物,其成分复杂,包括寄生虫、病原菌、重金属和偶氮染料,其中部分偶氮染料属于禁用物质,而这些受禁偶氮染料物质中含有可能导致癌症的芳香胺结构,可通过活化作用改变人体的 DNA 结构,引起病变和诱发癌^[1-3]。若不经监控和处理而直接排放,可对环境造成较大的污染。目前,对于偶氮染料的检测方法有气相色谱法(GC)^[4]、液相色谱法(LC)^[5-7]、液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS)^[8-10]、气相色谱质谱法(GC-MS)^[11-13],研究对象主要为水体^[1]、食品^[8]、皮革^[10]、纺织品^[11,13],但对印染污泥中偶氮染料的检测报道较少。

加速溶剂萃取或加压液体萃取(Accelerated Solvent Extraction, 简写 ASE)是在较高的温度(50~200℃)和压力(10.3~20.6 MPa)下,用溶剂萃取固体或半固体样品的前处理方法^[14],具有有机溶剂用量少,快速,基体影响小,萃取效率高,选择性好,自动化程度高等特点。笔者采用加速溶剂萃取印染污泥中 11 种偶氮染料,利用气相色谱质谱法(GC-

MS)测定偶氮染料残留量。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890N-5977A 型气相色谱质谱仪,美国 Agilent 公司生产;ASE350 型加速溶剂萃取仪,美国 Dionex 公司生产;R-210/215 型旋转蒸发器,瑞士 BUCHI 公司生产;GWA-RO1-10 型超纯水器,北京普析通用仪器有限责任公司生产。

邻甲苯胺、2,4-二甲基苯胺、4-氯邻甲苯胺、2-萘胺、5-硝基-邻甲苯胺、4-氨基联苯、3,3'-二氯联苯胺、酸性橙 I、酸性橙 II、酸性橙 IV、酸性橙 G 等 11 种偶氮染料标准物质,纯度均≥99.0%,购自上海安谱实验科技股份有限公司,具体信息如表 1 所示;甲基叔丁基醚、乙酸乙酯、丙酮、环己烷、二氯甲烷,色谱纯;其余试剂均为分析纯,试验用水为超纯水。

偶氮染料标准储备溶液:分别准确称取适量的偶氮染料标准品,用正己烷配制成质量浓度为 100

μg/mL 标准储备溶液,4℃ 保存。

偶氮染料混合标准工作液:用正己烷将标准储备溶液逐级稀释至质量浓度分别为 1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 μg/mL 的混合标准工作溶液,现用现配。

1.2 GC-MS 条件

色谱柱:HP-5MS 型毛细管柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm;进样口温度:250℃;柱温:初始温度 50.0℃,保持 1 min,以 20℃/min 的速度升温至 200℃,保持 1 min,以 10℃/min 的速度升温至 260℃,保持 2 min;溶剂延迟时间:3 min;离子源温度:230℃;四极杆温度:150℃;质谱接口温度:280℃;质量扫描范围:50~500 amu;进样方式:分流进样,分流比为 50:1;载气:高纯氮(纯度 ≥99.99%),流量:1.0 mL/min;进样量:1 μL;电离方式:正离子模式 EI;电离能量:85 eV;监测方式:选择离子监测(SIM),具体特征离子如表 1 所示。

表 1 11 种偶氮染料标准物质信息表

名称	CAS 号	保留时间/min	定量离子 m/z	特征离子 m/z (丰度比)
邻甲苯胺	95-53-4	2.05	107.2	107.2:77.1:56.4:48.6 (100:21.3:18.7:11.9)
2,4-二甲基苯胺	95-68-1	3.21	121.3	121.3:106.3:86.4:43.7 (100:24.4:17.3:6.5)
4-氯邻甲苯胺	95-69-2	5.23	141.1	141.2:106.2:77.4:48.7 (100:23.4:19.2:8.3)
2-萘胺	91-59-8	5.47	143.2	143.2:115.1:71.2:46.3 (100:32.3:26.7:11.4)
5-硝基-邻甲苯胺	16648-52-5	5.69	152.1	152.1:106.3:77.4:56.3 (100:37.4:21.6:8.7)
4-氨基联苯	92-67-1	7.14	169.2	169.2:115.4:141.3:89.4 (100:27.6:11.7:9.4)
3,3'-二氯联苯胺	91-94-1	7.98	252.4	252.4:218.9:127.6:94.5 (100:21.3:18.7:8.9)
酸性橙 G	1936-15-8	9.14	301.9	301.9:327.1:269.4:118.2 (100:21.3:18.7:8.9)
酸性橙 I	523-44-4	12.17	170.9	170.9:247.0:154.3:87.4 (100:27.4:19.1:8.1)
酸性橙 II	633-96-5	12.67	171.0	171.0:155.9:127.4:89.2 (100:46.1:34.2:9.7)
酸性橙 IV	554-73-4	13.33	80.0	80.0:288.0:128.4:117.6 (100:27.8:21.2:7.6)

1.3 样品前处理

针对纺织印染厂浓缩压滤后污泥,根据国家城镇建设行业标准 CJ/T 2212005《城市污水处理厂污

泥检验方法》进行采样,并准确称取印染污泥 10 g (精度至 0.1 mg),将其放入加速溶剂萃取池中,加入 20 mL 甲基叔丁基醚,在 10 MPa 压力和 125℃ 的条件下,加热 10 min,静态萃取 10 min,循环 3 次,然后用 10 mL 甲基叔丁基醚冲洗萃取池,并用氮气吹扫 1 min,收集全部萃取液,45℃ 旋转蒸发近干,用 1 mL 甲基叔丁基醚溶解,经 0.22 μm 有机过滤头过滤,滤液供 GC-MS 分析。

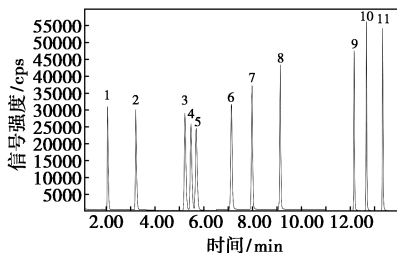
1.4 标准曲线绘制

分别取 1.0、5.0、10.0、50.0、100.0 μg/mL 偶氮染料混合标准工作液,采用外标法定量,以各偶氮染料物质的标准溶液质量为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线,建立线性回归方程。

2 结果与讨论

2.1 分析柱的选择

考察了 DB-WAX、DB-225、HP-5MS 等不同极性毛细管柱对 11 种偶氮染料的分离效果,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,HP-5MS 色谱柱得到的色谱图中,11 种偶氮染料分离效果较好,且峰形尖锐对称,故采用 HP-5MS 作为分析柱。



1—邻甲苯胺;2—2,4-二甲基苯胺;3—4-氯邻甲苯胺;
4—2-萘胺;5—5-硝基-邻甲苯胺;6—4-氨基联苯;
7—3,3'-二氯联苯胺;8—酸性橙 G;9—酸性橙 I;
10—酸性橙 II;11—酸性橙 IV

图 1 HP-5MS 色谱柱中 11 种偶氮染料的总离子流图

2.2 质谱条件的选择

利用全扫描(SCAN)可实现对目标物的准确定性,并结合选择离子扫描(SIM)可有效降低基体杂质干扰等特性,所以选择以 SCAN 作为检测结果的定性依据,SIM 作为检测结果定量的依据,从而实现印染污泥中 11 种偶氮染料的有效分离和准确定性,具体 11 种偶氮染料的特征离子如表 1 所示,总离子流图如图 1 所示。

2.3 萃取溶剂的选择

根据相似相容原理,考察了甲基叔丁基醚、乙酸

乙酯、丙酮、环己烷、二氯甲烷等不同溶剂对偶氮染料提取效率的影响,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,甲基叔丁基醚、乙酸乙酯、丙酮、环己烷、二氯甲烷 5 种有机溶剂均可用于偶氮染料的提取,但是其萃取效率存在差异,按偶氮染料平均提取率大小排序依次为:甲基叔丁基醚(89.6%)>乙酸乙酯(85.3%)>环己烷(78.4%)>二氯甲烷(75.8%)>丙酮(72.7%),其中甲基叔丁基醚对 11 种偶氮染料萃取效果较好,提取率在 76.4%~101.8%之间,平均提取率为 89.6%。故选择甲基叔丁基醚作为 ASE 萃取溶剂。

表 2 不同溶剂对偶氮染料提取率的影响 %

萃取溶剂	甲基叔丁基醚	乙酸乙酯	丙酮	环己烷	二氯甲烷
邻甲苯胺	84.1	81.4	51.7	71.3	68.5
二甲基苯胺	75.2	73.4	61.4	68.6	63.4
氯邻甲苯胺	87.1	82.1	67.3	76.3	76.4
2-萘胺	96.2	90.6	83.3	79.2	78.6
硝基邻甲苯胺	86.1	83.5	73.4	74.8	76.2
氨基联苯	86.5	83.2	68.4	73.8	75.4
二氯联苯胺	94.5	87.2	78.4	87.4	84.8
酸性橙 I	97.4	92.3	82.4	75.6	83.7
酸性橙 II	91.5	89.1	77.8	84.9	78.4
酸性橙 IV	97.4	90.2	78.2	85.8	80.7
酸性橙 G	87.2	85.3	77.4	84.7	67.7
平均值	89.6	85.3	72.7	78.4	75.8

2.4 ASE 正交试验

选取萃取温度(A)、萃取压力(B)、萃取时间(C)、循环次数(D)4个因素,每个因素4个水平,设计正交试验,如表3所示,采用 $L_{16}(4^4)$ 正交设计进行 ASE 萃取条件优化,如表4所示。从表4中可以

表 3 正交试验因素水平

因素	萃取温度/℃	萃取压力/MPa	萃取时间/min	循环次数
水平				
1	100	20	5	4
2	125	15	10	3
3	150	10	20	2
4	175	5	30	1

表 4 $L_{16}(4^4)$ 正交试验分析

因素	A	B	C	D	实验组合	平均回收率/%
1	1	1	1	1	$A_1B_1C_1D_1$	77.2
2	1	2	2	2	$A_1B_2C_2D_2$	88.7
3	1	3	3	3	$A_1B_3C_3D_3$	83.1
4	1	4	4	4	$A_1B_4C_4D_4$	76.3
5	2	1	2	3	$A_2B_1C_2D_3$	78.3

6	2	2	1	1	$A_2B_2C_1D_1$	88.7
7	2	3	3	2	$A_2B_3C_3D_2$	94.5
8	2	4	4	4	$A_2B_4C_4D_4$	87.9
9	3	1	3	4	$A_3B_1C_3D_4$	80.6
10	3	2	1	1	$A_3B_2C_1D_1$	70.5
11	3	3	2	2	$A_3B_3C_2D_2$	87.4
12	3	4	4	3	$A_3B_4C_4D_3$	84.7
13	4	1	4	2	$A_4B_1C_4D_2$	83.4
14	4	2	1	1	$A_4B_2C_1D_1$	84.1
15	4	3	2	3	$A_4B_3C_2D_3$	81.4
16	4	4	3	4	$A_4B_4C_3D_4$	81.9
k_1	0.813	0.799	0.838	0.851		
k_2	0.874	0.830	0.833	0.869		
k_3	0.808	0.866	0.839	0.785		
k_4	0.827	0.827	0.812	0.818		
R	0.047	0.003	0.026	0.084		
因素主次	D>A>C>B					
最佳组合	$A_2B_3C_3D_2$					

看出,ASE 萃取效率因素大小顺序为 $D>A>C>B$, ASE 萃取最优条件为 $A_2B_3C_3D_2$,即萃取温度为 125℃,萃取压力为 10 MPa,萃取时间为 20 min,循环次数为 3 次。

2.5 线性范围、相关系数、检出限

在空白基质样品中添加一系列 11 种偶氮染料混合标准工作溶液,按上述优化条件进行测定,并以标准溶液质量浓度(x)为横坐标,特征离子峰面积(y)为纵坐标,外标法定量,绘制标准曲线,计算线性回归方程及相关系数,结果如表 5 所示。由表 5 可以看出,11 种偶氮染料在 1.0~100 mg/L 范围内具有良好的线性关系,相关系数(R^2)均大于 0.999。以信噪比($S/N=3$)计算方法检出限,11 种偶氮染料的方法检出限在 0.2~0.5 mg/kg 之间。

表 5 线性范围、回归方程、相关系数和检出限 ($n=6$)

名称	线性范围/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	回归方程	相关系数 R^2	检出限/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
邻甲苯胺	1.0~100	$y=5.18\times 10^3x+168.7$	0.9998	0.5
2,4-二甲基苯胺	1.0~100	$y=4.36\times 10^3x+187.4$	0.9997	0.2
4-氯邻甲苯胺	1.0~100	$y=3.81\times 10^3x+218.4$	0.9997	0.2
2-萘胺	1.0~100	$y=2.54\times 10^3x+218.6$	0.9998	0.3
5-硝基-邻甲苯胺	1.0~100	$y=2.15\times 10^3x+276.3$	0.9996	0.5
4-氨基联苯	1.0~100	$y=5.71\times 10^3x+154.6$	0.9998	0.2
3,3'-二氯联苯胺	1.0~100	$y=1.42\times 10^4x+171.3$	0.9998	0.3
酸性橙 I	1.0~100	$y=1.74\times 10^4x+108.2$	0.9998	0.5
酸性橙 II	1.0~100	$y=2.14\times 10^4x+112.8$	0.9999	0.3
酸性橙 IV	1.0~100	$y=2.78\times 10^4x+216.7$	0.9998	0.2
酸性橙 G	1.0~100	$y=2.46\times 10^4x+315.2$	0.9997	0.3

2.6 加标回收率与精密度

以空白基质的 3 种印染污泥分别做高、中、低 3 个质量浓度水平的加标回收实验,按上述优化条件进行测定,结果如表 6 所示。由表 6 可以看出,加标回收率为 79.8%~104.2%,RSD 为 0.9%~3.4%。

表 6 加标回收率与精密度 (n=6)

名称	加标量/ (mg· kg ⁻¹)	印染污泥 1		印染污泥 2		印染污泥 3	
		回收 率/%	RSD/ %	回收 率/%	RSD/ %	回收 率/%	RSD/ %
邻甲苯胺	1.0	86.2	3.1	82.4	2.6	81.7	2.6
	50.0	90.2	3.4	86.2	2.9	101.4	2.6
	100.0	79.8	2.7	97.8	3.1	95.3	2.8
2,4-二甲基苯胺	1.0	93.4	1.8	93.5	2.3	95.8	2.5
	50.0	89.7	2.3	95.7	2.1	91.0	2.4
	100.0	94.1	1.2	95.3	2.3	90.5	1.9
4-邻甲苯胺	1.0	95.3	1.5	93.5	1.1	91.7	2.1
	50.0	91.8	2.5	95.3	1.7	98.3	2.4
	100.0	95.7	2.3	86.3	2.3	86.4	1.2
2-萘胺	1.0	91.2	2.1	94.7	2.2	90.7	2.3
	50.0	89.4	1.8	92.5	1.8	104.2	3.4
	100.0	92.3	1.7	93.5	1.7	93.7	1.7
5-硝基-邻甲苯胺	1.0	89.4	2.3	95.0	2.0	90.2	2.8
	50.0	93.6	1.8	99.5	2.3	96.8	3.1
	100.0	87.4	1.2	94.7	1.8	95.2	0.9
4-氨基联苯	1.0	92.5	2.6	95.2	1.6	94.5	1.8
	50.0	91.6	3.1	94.1	1.9	98.7	2.3
	100.0	94.7	2.2	92.6	2.1	98.1	2.1
3,3'-二氯联苯胺	1.0	89.2	2.6	91.3	1.4	99.4	2.3
	50.0	91.7	2.4	92.6	2.6	91.8	1.1
	100.0	93.2	1.8	94.8	2.7	95.3	1.7
酸性橙 I	1.0	90.4	1.9	91.6	2.4	92.6	1.8
	50.0	91.4	1.6	92.8	1.8	101.2	2.3
	100.0	93.5	2.4	93.4	1.9	94.8	1.2
酸性橙 II	1.0	92.4	2.0	94.7	2.9	95.1	1.5
	50.0	90.7	1.8	96.4	2.0	94.5	2.1
	100.0	91.6	2.3	95.8	3.1	99.4	2.3
酸性橙 IV	1.0	89.4	1.5	89.2	1.4	92.7	2.1
	50.0	88.7	2.6	92.1	2.6	91.6	1.8
	100.0	92.6	3.1	91.6	1.9	94.3	1.6
酸性橙 G	1.0	84.2	2.2	95.3	2.8	95.6	2.1
	50.0	93.3	2.6	89.7	2.4	86.2	1.7
	100.0	94.7	2.1	95.7	2.3	94.8	2.3

2.7 实际样品的检测

随机选取 10 种不同来源的印染污泥样品,按上述优化条件进行测定。结果显示,10 份样品中,90%的样品中检出含有偶氮染料,其中禁用偶氮染

料 2,4-二甲苯胺检出量高达 435.2 mg/kg,3,3'-二氯联苯胺检出频率均 100%,表明目前印染污泥中存在一定的偶氮染料,环境保护行政主管部门应对印染污泥焚烧及污染防治工作加强行政管理。

3 结论

采用加速溶剂萃取建立了气相色谱质谱法(GC-MS)测定印染污泥中 11 种偶氮染料残留量。结果表明,加标回收率在 79.8%~104.2%之间,RSD 在 0.9%~3.4%之间,检出限在 0.2~0.5 mg/kg 之间。该方法操作简单快速、准确度高、灵敏度高、检出限低,可为印染污泥焚烧及污染防治工作提供检测技术支持。

参考文献

- [1] 国家环境保护局有毒化学品管理办公室,化工部北京化工研究院环境保护研究所.化学品毒性、法规、环境数据手册[M].北京:中国环境科学出版社,1992.
- [2] 高杰,张勋,杨璐,等.9 类生态纺织品中 24 种禁用偶氮染料残留的测定[J].化学试剂,2017,39(2):165-171.
- [3] 郁葱,范逸峰.超声萃取技术在皮革禁用偶氮染料中联苯胺的检测[J].纺织报告,2016,24(2):21-25.
- [4] Cecilia S E, Richard D, Lennart M. Harmful azo colorants in leather-Determination based on their cleavage and extraction of corresponding carcinogenic aromatic amines using modern extraction techniques[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 955(2): 215-227.
- [5] 徐建云,陈美君,李海,等.超声辅助 HPLC 法测定纺织品中 4-氨基偶氮苯[J].印染,2016,22(3):42-44.
- [6] Lars H A, Cecilia S E, Erland B. Determination of banned azo dyes in consumer goods[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2005, 24(1):49-56.
- [7] 曹锡忠,蔡建和,徐鑫华,等.4-氨基偶氮苯检测中的还原条件[J].印染,2008,34(21):35-39.
- [8] 满正印,王全林,李和生,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定具色塑料餐具中 33 种初级芳香胺的残留量和迁移量[J].理化检验-化学分册,2016,52(10):1142-1149.
- [9] 徐颖,肖海龙,蔡曹盛,等.液相色谱-串联质谱法测定化妆品中 9 种禁用芳香胺[J].理化检验-化学分册,2014,50(6):715-719.
- [10] 温裕云,欧延,何明超,等.超高效液相色谱串联质谱法快速测定纺织品和皮革中偶氮染料的致癌芳香胺[J].色谱,2013,31(4):380-385.
- [11] 沈俊杰,陈勇,潘建君,等.快速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定涤纶纺织品中 4-氨基偶氮苯[J].理化检验-化学分册,2011,47(8):935-936.
- [12] 韩飞,郑增尧,陈泽平,等.气相色谱-质谱法测定气雾剂中 12 种氯苯类化合物的含量[J].现代化工,2016,36(9):197-200.
- [13] 胡婉兰.气质联用法检测纺织品中 4-氨基偶氮苯[J].广东化工,2014,41(9):271-272.
- [14] 胡雅琴,史锦红,张付海,等.加速溶剂萃取同步净化-气相色谱法测定土壤中 7 种多氯联苯[J].环境科学导刊,2015,34(6):101-105. ■