

分析测试

ASE 萃取-GC-MS/MS 法同时测定 污泥中 12 种合成麝香

陈志冉*, 崔鹏

(黄河水利职业技术学院, 河南 开封 475004)

摘要:利用加速溶剂萃取法(ASE)萃取污泥中合成麝香(SMs),石墨化炭黑和佛罗里硅藻土在线净化,经 HP-5MS 毛细管柱分离,建立了气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)同时测定污泥中 12 种 SMs 残留量的分析方法。结果表明,12 种 SMs 在 0.01~1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 质量浓度范围内呈良好线性关系,相关系数(r^2)为 0.999 6~0.999 9;该方法检出限为 1.5~3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 5.0~10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,回收率为 91.5%~98.8%,相对标准偏差为 0.9%~2.8%。老化效应、基质效应对 ASE 萃取污泥中 12 种 SMs 的影响较小。该方法具有检出限低、回收率高、精密度好等特点。

关键词:污泥;加速溶剂萃取;气相色谱-串联质谱法;合成;麝香

中图分类号:TQ655

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)10-0220-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.10.049

Simultaneous determination of 12 kinds of synthetic musk in sludge by ASE extraction-GC-MS/MS

CHEN Zhi-ran*, CUI Peng

(Yellow River Conservancy Technical Institute, Kaifeng 475004, China)

Abstract: Synthetic musk (SM) in sludge is extracted by accelerated solvent extraction (ASE), purified on-line by graphitized carbon black and Florian diatomite, and separated by HP-5MS capillary column. A method for the simultaneous determination of 12 kinds of SM residues in sludge by gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) is developed. The results show that 12 kinds of SM show a good linear relationship in the concentration range of 0.01~1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, with correlation coefficient ranging from 0.999 6 to 0.999 9. The detection limits range from 1.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to 3.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and the quantization limits range from 5.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ to 10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. The recovery rates range from 91.5% to 98.8% and the relative standard deviations range from 0.9% to 2.8%. Aging effect and matrix effect have little impact on extraction of 12 kinds of SM in sludge by ASE. This method features with low detection limit, high recovery rate and good precision.

Key words: sludge; accelerated solvent extraction; gas chromatography-tandem mass spectrometry; synthetic; musk

药物及个人护理品(Pharmaceutical and Personal Care Products,简称PPCPs)是水生环境中的新兴污染物^[1],包括抗生素、避孕药、减肥药、杀菌剂、染发剂、合成麝香等,其中合成麝香(Synthetic Musks,SMs)因具有特殊的柔和而优雅的芳香、定香持久、价格低廉而成为重要的香味剂,被广泛添加到化妆品、香水、洗涤剂、沐浴露等产品中^[2-4]。SMs使用后进入生活污水,由于传统污水处理工艺不能完全地被去除,SMs主要吸附在污泥上,通过污泥再利用而持续性的进入环境,易在生物体内蓄积,影响人类健康^[5-7]。目前已在大气、土壤、地表水及其沉积物、水产品、人体血液等介质中检测到SMs^[9-13]。

为此对污水处理厂污泥中SMs进行成分分析,可为污水处理工艺改进提供参考。

由于SMs沸点低、热稳定性强,目前国内外关于SMs的检测方法主要有气相色谱法(GC)^[14]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[15-16]、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)^[17]等,其中GC-MS/MS具有GC对SMs高分离特性和质谱的高鉴别性,其多反应监测模式(SRM)具有选择性好、检出限低、抗背景干扰强,但关于复杂基质尤其是总有机碳质量分数较高的污泥中SMs分析检测方法报道较少。

加速溶剂萃取法(ASE)利用高温和高压加速溶

收稿日期:2018-12-19;修回日期:2019-08-03

基金项目:河南省科技厅支持项目(172102410035);黄河水利职业技术学院2016年科技项目(2016KXJS009)

作者简介:陈志冉(1986-),女,硕士,讲师,研究方向为环境工程,通讯联系人,hhxxtxs2016@qq.com。

剂萃取固体或半固体样品中目标物^[18],与索氏抽提、微波萃取、超声萃取等相比,具有萃取回收率高、溶剂用量少、重现性高、简便高效等特点,被广泛应用于沉积物、土壤、污泥、生物组织等样品前处理^[19]。为科学评价污泥中SMs含量,笔者采用ASE法萃取污泥中SMs,通过石墨化炭黑和佛罗里硅藻土在线净化,并经HP-5MS毛细管柱分离,利用GC-MS/MS法同时测定12种SMs残留量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Trace 1310-TSQ 8000型气相色谱-三重四级杆串联质谱联用仪,美国Themol Fish Scientific公司生产;ASE300型加速溶剂萃取仪,美国Dionex公司生

产;LGJ-25型冷冻干燥机,北京四环公司生产;MultiVap-8型氮吹浓缩仪,北京LabTech公司生产;Mill-Q A10型超纯水器,美国Millipore公司生产。

硝基类麝香(万山麝香、伞花麝香、葵子麝香、西藏麝香、二甲苯麝香、酮麝香)、多环类麝香(佳乐麝香、吐纳麝香、萨利麝香、粉檀麝香、特拉斯麝香、开许梅龙)和内标物(氘代二甲苯麝香、氘代吐纳麝香),纯度均 $\geq 95.0\%$,德国Dr. Ehrenstorfer公司生产,具体12种SMs化合物的信息如表1所示;丙酮、正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、乙腈、甲醇,均为色谱纯,美国TEDI公司生产;石墨化炭黑、佛罗里硅藻土、中性氧化铝、硅胶、活性炭、聚酰胺,均为分析纯,上海国药试剂厂生产;GF/B玻璃纤维滤膜,美国Whatman公司生产;实验用水为超纯水。

表1 SMs化合物相关信息

序号	名称	缩写	CAS号	分子式	分子量	沸点/°C	log K_{ow}
1	萨利麝香	ADBI	13171-00-1	C ₁₇ H ₂₄ O	244.3	309	6.6
2	万山麝香	VS	88-29-9	C ₁₈ H ₂₆ O	258.4	130	5.2
3	特拉斯麝香	ATHI	68140-48-7	C ₁₈ H ₂₆ O	258.4	289	8.1
4	伞花麝香	MM	116-66-5	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄	278.3	254	5.3
5	葵子麝香	MA	83-66-9	C ₁₂ H ₁₆ O ₅ N ₂	268.3	185	5.7
6	酮麝香	MK	81-14-1	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₅	294.3	269	4.3
7	粉檀麝香	AHMI	15323-35-0	C ₁₇ H ₂₄ O	244.3	236	6.7
8	二甲苯麝香	MX	81-15-2	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₆	297.3	202	4.9
9	开许梅龙	DPMI	33704-61-9	C ₁₄ H ₂₂ O	206.3	286	4.9
10	西藏麝香	MT	145-39-1	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₄	266.3	291	5.0
11	佳乐麝香	HHCB	1222-05-5	C ₁₈ H ₂₆ O	258.2	304	5.9
12	吐纳麝香	AHTN	1506-02-1	C ₁₈ H ₂₆ O	258.2	287	5.7
13	氘代二甲苯麝香	d ₁₅ -MX	877119-10-3	C ₁₂ D ₁₅ N ₃ O ₆	312.4	205	—
14	氘代吐纳麝香	d ₃ -AHTN	21145-77-7	C ₁₈ H ₂₆ O	273.3	289	—

注:“log K_{ow} ”是辛醇-水分配系数,越高越不溶于水;“—”是未见报道。

12种SMs和2种内标物标准储备液:分别准确称取12种SMs标准品和2种内标物各0.2g(精确至0.1mg),用正己烷溶解至100mL容量瓶中并定容,配制质量浓度为2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

12种SMs混合标准溶液:分别准确移取适量12种SMs标准储备液,用正己烷稀释定容,配制质量浓度为100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.2 GC-MS/MS条件

气相条件:色谱柱为HP-5MS毛细管气相色谱柱,30m \times 0.25mm \times 0.25 μm ;进样口温度为310 $^{\circ}\text{C}$ 。

进样方式:分流进样,分流比为10:1;载气为He,流速为1.0mL/min;进样量为1 μL ;溶剂延迟时间为4min;柱温为80 $^{\circ}\text{C}$ 。升温程序:初始温度为80 $^{\circ}\text{C}$,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至160 $^{\circ}\text{C}$,再以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至180 $^{\circ}\text{C}$,保持4min;以1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至185 $^{\circ}\text{C}$,保持1min;以15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至300 $^{\circ}\text{C}$,保持5min。

质谱条件:电子轰击离子源(EI),电离能量为70eV;质谱仪接口温度为250 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度为230 $^{\circ}\text{C}$;四极杆温度为150 $^{\circ}\text{C}$;检测方式:多反应监测

(MRM); 12 种 SMs 化合物定量离子和定性离子如表 2 所示。

表 2 SMs 化合物保留时间、定量离子和定性离子

序号	名称	保留时间/ min	定量离子 (<i>m/z</i>)	定性离子 (<i>m/z</i>)
1	萨利麝香	11.15	229	229, 244, 173
2	万山麝香	11.56	191	191, 206, 163
3	特拉斯麝香	11.96	215	215, 258, 173
4	伞花麝香	13.35	278	278, 282, 263
5	葵子麝香	12.51	253	253, 268, 238
6	酮麝香	12.53	279	279, 294, 191
7	粉檀麝香	12.86	229	229, 244, 187
8	二甲苯麝香	13.00	282	282, 297, 265
9	开许梅龙	15.34	191	191, 164, 135
10	西藏麝香	15.44	251	251, 266, 252
11	氘代吐纳麝香	16.12	246	246, 261, 190
12	佳乐麝香	16.54	243	243, 213, 258
13	吐纳麝香	16.78	243	243, 258, 187
14	氘代二甲苯麝香	22.76	294	282, 294, 276

1.3 样品前处理

1.3.1 样品制备

将采集的污水中污泥样品转移至铝箔中,放入冷冻干燥机中于 -40°C 冷冻干燥 48 h,研磨后过 200 目筛,装入棕色瓶中备用。

1.3.2 加速溶剂萃取

在 ASE 萃取池中按照从下到上顺序依次放置: 2 层玻璃纤维滤膜、石墨化炭黑和佛罗里硅藻土各 0.5 g, 1 层玻璃纤维滤膜, 样品 2.0 g (精确至 0.1 mg)、混合内标液(50 μL 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 $\text{d}_{15}\text{-MX}$ 和 $\text{d}_3\text{-AHTNH}$) 和石英砂 5 g, 1 层玻璃纤维滤膜。加速溶剂萃取条件: 在线净化剂石墨化炭黑和佛罗里硅藻土, 萃取溶剂为正己烷, 萃取温度为 120°C , 萃取压力为 10 MPa。静态萃取 5 min, 淋洗体积为 22 mL, 氮气吹扫时间为 60 s, 循环 2 次。加速溶剂萃取结束, 收集 ASE 萃取液, 35°C 氮吹干燥后, 用正己烷溶解并定容至 1 mL, 待 GC-MS/MS 测定。

1.4 标准曲线绘制

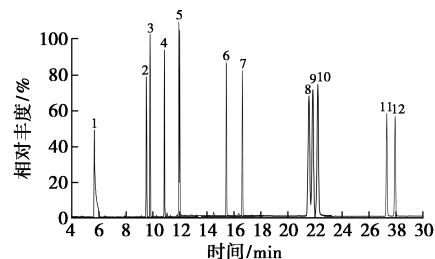
分别移取适量的 SMs 混合标准溶液, 各加入 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 内标物混合溶液($\text{d}_{15}\text{-MX}$ 和 $\text{d}_3\text{-AHTN}$) 100 μL , 用正己烷稀释配制成质量浓度分别为 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的系列混合标准工

作溶液(内标物质量浓度为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 按 1.2 中所述的 GC-MS/MS 条件进行测定, 以 SMs 与内标物的质量浓度比(x)为横坐标, 以 SMs 与内标物的峰面积比(y)为纵坐标, 绘制标准工作曲线, 其中 VS、MM、MA、MT、MX、MK 以 $\text{d}_{15}\text{-MX}$ 为内标物, HHCB、AHTN、ADBI、AHMI、ATH、DPMI 以 $\text{d}_3\text{-AHTN}$ 为内标物。

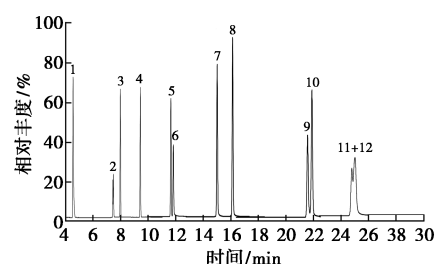
2 结果与讨论

2.1 色谱及质谱条件的优化

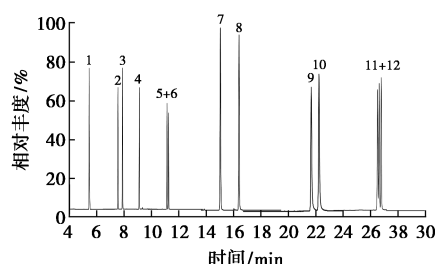
对比了同规格不同填料的 HP-5MS(非极性)、VF-WAXms 和 HP-FFAP 等毛细管色谱柱(规格为 30 $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$) 对 12 种 SMs 的分离效果, 结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, VF-WAXms 和 HP-FFAP 色谱柱可实现大部分 SMs 分离, 但都不能将同分异构体的佳乐麝香和吐纳麝香分离; HP-5MS 色谱柱可将 12 种 SMs 全部分离, 且色谱峰响应值较高。因此选择 HP-5MS 作为分析柱。



(a) HP-5MS 柱



(b) VF-WAXms 柱



(c) HP-FFAP 柱

图 1 不同色谱柱对 12 种 SMs 的总离子流色谱图 (序号对应名称见表 1)

2.2 ASE 萃取溶剂的优化

由于 SMs 具有较高的亲脂性($\log K_{ow}$ 在 4~7), 易溶于弱极性或非极性溶剂, 根据相似相溶原理, 对比了甲醇、乙腈、丙酮、甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷等不同溶剂对污泥中 SMs 的萃取回收率的影响。试验结果表明, 不同溶剂对污泥中 SMs 的萃取回收率高低顺序依次为: 乙酸乙酯(97.1%) > 正己烷(96.4%) > 二氯甲烷(83.7%) > 甲苯(72.8%) > 丙酮(67.2%) > 乙腈(63.9%) > 甲醇(59.8%), 其中乙酸乙酯和正己烷对 12 种 SMs 的萃取回收率较高, 但经 GC-MS/MS 分析, 乙酸乙酯萃取液中杂质峰较多, 而正己烷萃取液中杂质峰较少, 故 ASE 萃取溶剂选择正己烷。

2.3 ASE 萃取温度的优化

ASE 萃取温度(80、100、120、140℃)对污泥中 SMs 的萃取回收率的影响如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 当 ASE 萃取温度在 80~120℃ 范围内, SMs 的萃取回收率随着温度的升高而呈递增趋势, 萃取温度为 120℃ 时, SMs 的萃取回收率较高(89.4%~102.6%), 萃取回收率平均值为 97.2%; 当萃取温度 $\geq 140^\circ\text{C}$ 时, SMs 的萃取回收率呈减小趋势, 这是因为适当高温可降低 SMs 与污泥基质间的氢键、范德华力或其他非共价键等作用力; 可降低溶剂的黏度和表面张力, 提高其扩散速率, 有助于溶剂与 SMs 充分接触, 从而缩短萃取时间, 提高溶剂的萃取效率。故 ASE 萃取温度选择 120℃。

表 3 不同温度下的 SMs 萃取回收率

温度/ ℃	萃取回收率/%												平均回 收率/%
	VS	MM	MA	MT	MX	MK	HHCB	AHTN	ADBI	AHMI	ATHI	DPMI	
80	77.1	68.4	80.1	92.1	79.0	78.0	87.0	86.0	80.1	86.0	81.7	87.2	81.9
100	84.5	79.1	89.2	94.3	80.0	89.0	92.8	91.2	84.1	91.3	88.0	95.3	88.2
120	98.1	99.1	97.1	95.6	97.1	95.1	97.8	98.7	97.2	98.0	89.4	102.6	97.2
140	87.1	88.4	88.1	92.1	89.0	89.0	92.0	86.0	89.1	86.0	86.7	92.2	88.8

2.4 ASE 萃取压力的优化

考察了 ASE 萃取压力(8、9、10、11 MPa)对污泥中 SMs 的萃取回收率的影响。试验结果表明, 当 ASE 萃取压力 ≤ 10 MPa 时, 随着 ASE 萃取压力的增大, SMs 萃取回收率呈增大趋势; 当 ASE 萃取压力 > 10 MPa 时, 随着 ASE 萃取压力的增大, SMs 萃取回收率趋于平衡, 甚至有下降趋势。故 ASE 萃取压力选择为 10 MPa。

2.5 ASE 在线净化剂的优化

由于污泥样品基质种类繁多、成份复杂, 为了降低 SMs 萃取回收液中杂质峰的干扰, 考察了中性氧化铝、石墨化炭黑、硅胶、佛罗里硅藻土、活性炭、聚酰胺、C18 等 ASE 在线净化剂对污泥中 SMs 的萃取回收率的影响。试验结果表明, 中性氧化铝、聚酰胺、C18 的净化效果不显著, 杂质峰较多; 活性炭、硅胶对开许梅龙、伞花麝香、吐纳麝香存在吸附作用, 会降低 SMs 萃取回收率; 石墨化炭黑和佛罗里硅藻土的净化效果良好, 杂质干扰峰较少, 尤其是石墨化炭黑和佛罗里硅藻土混合净化剂, 净化液呈无色, 净化效果更佳, SMs 萃取回收率在 91.2%~101.4%。故 ASE 在线净化剂选择石墨化炭黑和佛罗里硅藻土。

2.6 老化效应的影响

由于 SMs 与总有机碳质量分数较高的污泥基质经一定时间接触可能进入基质的细微空隙, 被包裹或隔离而难以萃取, 即产生老化效应, 故分析了老化效应对污泥中 SMs 的 ASE 萃取回收率的影响。实验组中加入 SMs, 分别放置 1、2、5、7、15、30、60 d, 经 ASE 萃取并通过 GC-MS/MS 进行测定; 对照组不加入 SMs, 其余操作同实验组。试验结果表明, 实验组中 12 种 SMs 的萃取回收率(90.7%~101.8%)与对照组的萃取回收率(90.4%~101.3%)无显著性差异, 说明老化效应对 ASE 萃取污泥中 12 种 SMs 的影响较小。

2.7 基质效应的影响

为分析基质改变对污泥中 SMs 萃取效率的影响, 采用标准加入法在色谱纯正己烷、不含目标物的空白实际污泥 2 种基质中分别加入终质量分数分别为 0.01、0.5、1.0 mg/kg 的 12 种 SMs, 通过基质效应公式 $Me = A \div B \times 100\%$ 评估 GC-MS/MS 法测定污泥中 12 种 SMs 的基质效应, 其中 A 为空白实际污泥中 SMs 质谱响应值, B 为色谱纯正己烷中 SMs 质谱响应值。当 $90\% < Me < 110\%$ 时, 表示基质效应不显著。试验结果表明, 在色谱纯正己烷、空白实际污

泥 2 种不同基质中分别加入高中低 3 种水平的 12 种 SMs, 经 ASE 萃取和 GC-MS/MS 测定得到 Me 值在 95.2%~101.8%, 如表 4 所示, 即基质效应不显著。

表 4 SMs 在正己烷和实际污泥中的基质效应

序号	名称	$Me/\%$		
		0.01 mg/kg	0.5 mg/kg	1.0 mg/kg
1	萨利麝香	95.8	97.3	96.9
2	万山麝香	95.2	95.9	97.5
3	特拉斯麝香	95.9	95.8	97.3
4	伞花麝香	96.1	97.5	99.7
5	葵子麝香	95.5	95.2	95.9
6	酮麝香	95.7	97.3	97.5
7	粉檀麝香	98.2	95.9	97.3
8	二甲苯麝香	97.3	96.9	96.1
9	开许梅龙	97.2	98.3	99.2
10	西藏麝香	101.8	99.5	99.1
11	佳乐麝香	99.5	97.2	99.7
12	吐纳麝香	101.2	97.9	95.9

2.8 线性关系、检出限和定量限

采用内标法对质量浓度分别为 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准工作溶液(内标物质量浓度为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 进行定量分析, 得到 12 种 SMs 的线性方程及其相关系数, 结果如表 5 所示。从表 5 中可以看出, 12 种 SMs 在 0.01~1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 质量浓度范围内呈良好线性关系, 相关系数(r^2) 为 0.999 6~0.999 9。以信噪比(S/N) = 3 计算方法检

表 5 线性范围、检出限和定量限

名称	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回归方程	r^2	$LODs/ LOQs/$	
				r^2	($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
萨利麝香	0.01~1.0	$y=0.5913x+0.3385$	0.9997	3.0	10.0
万山麝香	0.01~1.0	$y=0.7737x+0.1538$	0.9996	3.0	10.0
特拉斯麝香	0.01~1.0	$y=0.5096x+0.3961$	0.9998	3.0	10.0
伞花麝香	0.01~1.0	$y=0.8319x+0.3538$	0.9996	1.5	5.0
葵子麝香	0.01~1.0	$y=0.8657x+0.1831$	0.9998	3.0	10.0
酮麝香	0.01~1.0	$y=0.8389x+0.3765$	0.9997	3.0	10.0
粉檀麝香	0.01~1.0	$y=0.5214x+0.4975$	0.9998	3.0	10.0
二甲苯麝香	0.01~1.0	$y=0.7247x+0.1547$	0.9996	3.0	10.0
开许梅龙	0.01~1.0	$y=0.5190x+0.4931$	0.9997	1.5	5.0
西藏麝香	0.01~1.0	$y=0.6319x+0.4547$	0.9996	1.5	5.0
佳乐麝香	0.01~1.0	$y=0.4657x+0.1641$	0.9998	1.5	5.0
吐纳麝香	0.01~1.0	$y=0.5469x+0.4795$	0.9997	1.5	5.0

出限($LODs$), 以 $S/N=10$ 计算方法定量限($LOQs$), 试验结果表明, $LODs$ 为 1.5~3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, $LOQs$ 为 5.0~10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.9 精密度和回收率

在不含目标物的空白污泥中分别加入高(1.0 mg/kg)、中(0.5 mg/kg)、低(0.01 mg/kg) 3 种终质量分数水平的 12 种 SMs 混合标准溶液, 按所建 ASE 萃取和 GC-MS/MS 法进行测定, 平行重复 6 次, 计算得到 12 种 SMs 加标回收率及方法精密度, 结果如表 6 所示。由表 6 中可以看出, 在加标质量分数 0.01~1.0 mg/kg 范围内, 该方法的回收率为 91.5%~98.8%, 相对标准偏差(RSD) 为 0.9%~2.8%。说明该方法精密度高、准确性好, 可满足同时检测污泥中 12 种 SMs 残留分析。

表 6 回收率和精密度($n=6$)

分析物	加标量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	污泥 1		污泥 2		污泥 3	
		回收 率/%	$RSD/$ %	回收 率/%	$RSD/$ %	回收 率/%	$RSD/$ %
萨利麝香	0.01	93.8	2.5	95.1	1.7	93.2	2.3
	0.5	97.3	2.1	93.7	1.5	96.3	2.1
	1.0	98.5	1.4	97.5	2.4	97.5	1.9
万山麝香	0.01	97.5	2.7	98.5	1.7	93.7	1.5
	0.5	95.4	1.4	97.3	2.2	95.5	1.3
	1.0	92.7	1.8	98.6	1.9	95.5	1.1
特拉斯麝香	0.01	93.3	1.3	97.5	2.5	95.3	2.8
	0.5	93.5	1.8	95.5	1.3	93.6	2.0
	1.0	95.6	1.4	93.8	2.1	98.7	2.5
伞花麝香	0.01	93.8	1.5	95.3	1.4	97.5	1.0
	0.5	95.5	1.7	95.5	1.3	93.6	1.3
	1.0	97.7	2.3	95.7	1.4	93.7	2.3
葵子麝香	0.01	95.1	2.5	97.3	2.1	97.5	1.7
	0.5	95.3	2.1	93.9	1.9	95.7	1.5
	1.0	95.9	1.9	95.7	1.8	95.9	1.1
酮麝香	0.01	97.8	1.4	97.3	2.5	96.7	1.9
	0.5	98.3	1.5	95.2	2.1	98.1	1.7
	1.0	97.7	1.5	93.3	1.2	97.4	1.6
粉檀麝香	0.01	98.3	1.1	93.6	1.1	94.7	1.3
	0.5	95.1	1.5	98.1	1.3	98.3	1.8
	1.0	95.3	1.1	91.9	1.9	93.8	1.3
二甲苯麝香	0.01	95.9	1.9	93.7	1.8	95.9	1.4
	0.5	98.8	0.9	98.1	1.3	98.7	1.9
	1.0	97.3	2.3	95.8	1.5	98.1	1.8

续表

分析物	加标量/ (mg· kg ⁻¹)	污泥 1		污泥 2		污泥 3	
		回收 率/%	RSD/ %	回收 率/%	RSD/ %	回收 率/%	RSD/ %
开许梅龙	0.01	93.3	2.1	93.1	1.8	92.7	1.1
	0.5	97.3	1.3	91.7	1.3	98.1	1.2
	1.0	98.5	1.8	98.5	2.4	97.5	1.9
西藏麝香	0.01	97.5	1.7	97.3	1.8	93.7	1.5
	0.5	93.7	1.8	95.4	2.3	93.5	1.3
	1.0	93.8	1.9	96.3	1.9	95.9	1.1
佳乐麝香	0.01	91.5	1.1	98.5	1.5	93.3	1.8
	0.5	93.3	1.4	93.6	2.4	91.9	1.5
	1.0	93.8	2.1	91.8	1.2	98.2	1.4
吐纳麝香	0.01	91.8	1.5	95.3	1.1	98.3	1.3
	0.5	95.5	1.8	93.2	1.3	96.8	1.7
	1.0	97.8	1.5	93.1	1.7	97.9	1.5

2.10 实际样品的检测

利用所建立的方法对污水处理厂排放的来源不

同的 30 份污泥进行测定。试验结果表明,12 种 SMs 中检出佳乐麝香、吐纳麝香、粉檀麝香和萨利麝香,其中佳乐麝香检出率为 36.7%,质量分数在 3.2~19.4 mg/kg;吐纳麝香检出率为 23.3%,质量分数在 0.3~1.7 mg/kg;粉檀麝香和萨利麝香检出率均为 13.3%,质量分数分别为 0.02~1.31 mg/kg 和 0.01~0.24 mg/kg。污泥中残留较高质量分数的佳乐麝香、吐纳麝香,这是由于佳乐麝香、吐纳麝香是目前香精香料领域最常用的香味添加剂,从而导致其在污泥样品中检出率较高;污泥处理厂排放的污泥中存在一定量的 SMs 残留,环保部门应促进污水处理厂的建设和管理,加强对其污染物的排放控制,维护良好的生态环境。

2.11 与其他方法的比较

通过查阅相关文献,将所建立的方法与其他 SMs 检测方法进行比较^[12-14],结果如表 7 所示。由表 7 中可以看出,GC-MS/MS 法比 GC-MS 法具有更低的检出限;ASE 比超声萃取或固相萃取具有较高的精密度和回收率;所建 ASE 萃取-GC-MS/MS 法具有检出限低、回收率高、精密度好等特点。

表 7 所建立的方法与其他方法的比较

文献	分析对象	前处理	仪器	LODs	回收率/%	RSD/%
[12]	污泥	ASE	GC-MS	2.9~3.3 μg/kg	83.6~105.1	3.2~4.8
[13]	环境水样	固相萃取	GC-MS/MS	0.05~0.70 ng/L	83.9~112.7	3.5~9.9
[14]	固体介质	超声/固相萃取	GC-MS	0.2~0.4 μg/L	73~112	1.0~5.0
本方法	污泥	ASE	GC-MS/MS	1.5~3.0 μg/kg	91.5~98.8	0.9~2.8

3 结论

利用 ASE 法萃取污泥中 SMs,通过石墨化炭黑和佛罗里硅藻土在线净化,经 HP-5MS 毛细管柱分离,建立了 GC-MS/MS 法同时测定污泥中 12 种 SMs 残留量的分析方法。结果表明,12 种 SMs 在 0.01~1.0 μg/mL 质量浓度范围内呈良好线性关系,相关系数(r^2)为 0.999 6~0.999 9;LODs 为 1.5~3.0 μg/kg,LOQs 为 5.0~10.0 μg/kg;回收率为 91.5%~98.8%,RSD 为 0.9%~2.8%;老化效应、基质效应对 ASE 萃取污泥中 12 种 SMs 的影响较小。该方法具有检出限低、回收率高、精密度好等特点,可用于污泥中 12 种 SMs 残留量分析。

参考文献

[1] 叶洪,林永辉,杨方,等.气相色谱串联质谱法测定个人护理品

中九种合成麝香[J].分析试验室,2013,32(2):64-68.

- [2] 周静,张晓岚,徐红斌.同位素稀释-气相色谱-串联质谱法测定化妆品中 10 种合成麝香[J].质谱学报,2018,39(4):476-484.
- [3] 周静.日用化学品用合成麝香[J].日用化学工业,2016,46(9):530-538.
- [4] 宁啸骏,周静,符昌雨.气相色谱-质谱联用法测定膏霜类化妆品中 10 种合成麝香[J].日用化学工业,2017,47(5):292-296.
- [5] 刘洪涛,梁少霞,李梦婷,等.人工合成麝香的分析方法及环境污染现状[J].分析测试学报,2017,36(12):1526-1535.
- [6] 高艳蓬,李桂英,马盛韬,等.合成麝香的研究新进展与当前挑战:从人体护理、环境污染到人体健康[J].化学进展,2017,29(9):1082-1092.
- [7] 施嘉琛,张晶,邵兵.人工合成麝香对胚胎干细胞发育毒性的初步研究[J].毒理学杂志,2012,26(6):412-414.
- [8] 王珺,张晓岚,郭亚文,等.上海城市污水处理厂中合成麝香的分布与来源解析[J].中国环境科学,2010,30(6):796-801.

(下转第 229 页)

4 结论

以亮绿作探针测定地奥司明的 DWO-RLS 法具有较高的灵敏度(检出限 2.0 ng/mL)、准确度(回收率 98.4%~102%)、精密度(RSD 为 1.2%~1.7%)及良好的选择性,所用仪器价廉易于普及,操作简便、安全,可用于市售地奥司明药片中地奥司明的快速定量分析。

参考文献

- [1] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典(二部)[M]. 北京:中国医药科技出版社, 2015:336.
- [2] Mohamad S S, Sabrina C, Lindomar P, *et al.* Use of multiresponse statistical techniques to optimize the separation of diosmin, hesperidin, diosmetin and hesperitin in different pharmaceutical preparations by high performance liquid chromatography with UV-DAD[J]. *Talanta*, 2017, 167:695-702.
- [3] Szymański M, Młynarek D, Szymański A, *et al.* simultaneous determination of diosmin and hesperidin in pharmaceuticals by RPLC using ionic liquids as mobile phase modifiers[J]. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 2016, 15(1):141-148.
- [4] 游元元, 范媛媛, 张婷, 等. HPLC 波长切换法测定尤力克柠檬叶中 4 种活性成分的含量[J]. *中药新药与临床药理*, 2015, 26(4):554-557.
- [5] Behruz B, Alireza A, Maryam R, *et al.* Simplified miniaturized ultrasound-assisted matrix solid phase dispersion extraction and high performance liquid chromatographic determination of seven flavonoids in citrus fruit juice and human fluid samples: Hesperetin and naringenin as biomarkers[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1311:30-40.
- [6] 赵喆, 唐素芳. HPLC 法测定地奥司明原料药及片剂的含量和有关物质[J]. *中国药房*, 2013, 24(29):2773-2776.
- [7] Iman S, Mohammad R H, Moazameh P, *et al.* HPLC determination of hesperidin, diosmin and eriocitrin in Iranian lime juice using polyamide as an adsorbent for solid phase extraction[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2011, 56(2):419-422.
- [8] Spanakis M, Kasma S, Niopas I. Simultaneous determination of the flavonoid aglycones diosmetin and hesperetin in human plasma and urine by a validated GC/MS method: In vivo metabolic reduction of diosmetin to hesperetin[J]. *Biomed Chromatogr*, 2008, 23(2):124-131.
- [9] Guo P P, Yan W Y, Han Q J, *et al.* Simultaneous quantification of 25 active constituents in the total flavonoids extract from *Herba desmodii styracifolii* by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Separation Science*, 2015, 38(7):1156-1163.
- [10] Dalia M, Shereen M T. Fluorimetric determination of diosmin and hesperidin in combined dosage forms and in plasma through complex formation with terbium[J]. *Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University*, 2013, 51(1):81-88.
- [11] Li H C, Liu Y Q, Wang L, *et al.* Electrochemical behavior of Diosmin and its sensitive determination on ZrO₂-NPs-coated poly(diallyldimethylammoniumchloride)-functionalized graphene modified electrode[J]. *Microchemical Journal*, 2018, 143:430-440. ■
- [12] 曲粟, 曾静, 赵超敏, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定进口海产品中 11 种合成麝香[J]. *色谱*, 2018, 36(8):795-802.
- [13] 虞锐鹏, 车金水, 何恩奇, 等. 超声辅助乳液液微萃取-气相色谱-质谱分析水中的人工合成麝香[J]. *分析化学*, 2012, 40(1):159-163.
- [14] Jiang S, Wang L, Zheng M, *et al.* Determination and environmental risk assessment of synthetic musks in the water and sediments of the Jiaozhou bay wetland, China[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, 25(5):4915-4923.
- [15] Homem V, Alves A, Alves A, *et al.* Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of synthetic musk fragrances in aqueous matrices by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2016, 148(1):84-93.
- [16] 佟玲, 田芹, 潘萌, 等. 环境中合成麝香类化合物残留现状及其分析方法研究进展[J]. *生态学杂志*, 2017, 36(05):1426-1435.
- [17] Mónica M, Joaquín B. Determination of synthetic musk fragrances[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2016, 96(13):1213-1246.
- [18] Che J S, Yu R P, Song Q J, *et al.* Determination of synthetic musks in the sediment of the Taihu lake by using accelerated solvent extraction (ASE) and GC/MS[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2011, 91(4):387-399.
- [19] 李蕾, 燕传勇, 杨明. ASE 萃取-GPC 净化-GC/MS 法测定焚烧炉废弃物中多氯联苯残留量[J]. *现代化工*, 2017, 37(5):201-205. ■

(上接第 225 页)