

基质固相分散萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定污泥中的分散染料

秦嘉恺¹, 张丽君¹, 张占恩^{1,2*}

(1. 苏州科技学院环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009;
2. 江苏省水处理技术与材料协同创新中心, 江苏 苏州 215009)

摘要:建立了基质固相分散萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定印染污泥中3种分散染料(分散蓝35、分散红1、分散橙37)的分析方法。前处理条件:用新型机械研磨方式将0.4 g样品与1.6 g PSA研磨10 min,混合物以8 mL乙酸乙酯洗脱,洗脱液经高纯氮气吹干后用800 μ L乙腈复溶;采用Syncronis C₁₈反相色谱柱分离后以乙腈-1%甲酸水为流动相梯度洗脱,在选择反应监测(SRM)模式下进行定性和定量分析。3种分散染料在2~100 μ g/kg范围内线性关系良好($r^2 > 0.998$),检出限为0.01~0.14 μ g/kg。加标回收率在86.4%~106.4%之间,相对标准偏差在2.9%~8.2%之间。该方法快速、准确、灵敏度高,可用于实际污泥中痕量分散染料的检测。

关键词:基质固相分散萃取;超高效液相色谱-串联质谱;分散染料;污泥

中图分类号:O658

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)02-0172-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.045

Determination of disperse dyes in sludge by matrix dispersion solid-phase extraction with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

QIN Jia-kai¹, ZHANG Li-jun¹, ZHANG Zhan-en^{1,2*}

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Technology and Material of Water Treatment, Suzhou 215009, China)

Abstract: A matrix solid-phase dispersion (MSPD) combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) method is established for simultaneous determination of three disperse dyes (Disperse Blue35, Disperse Red1 and Disperse Orange37) in sludge. The pretreatment conditions are: mixing 0.4 g of sludge sample with 1.6 g of PSA for matrix solid-phase dispersion and automatically grinding for 10 minutes, transferring the mixture into a column and eluting with 6 mL of ethyl acetate, blow-drying the resultant eluent by nitrogen and dissolving it with 800 μ L of acetonitrile. Three disperse dyes are separated upon a Syncronis C₁₈ column using acetonitrile-1% formic acid water as mobile phase by gradient elution and detected by MS under selected reaction monitoring (SRM) mode. Three disperse dyes can achieve good linear relationship in the range of 2 - 100 μ g/kg with $r^2 > 0.998$. The limits of detection (LODs) for the target compounds ranges from 0.01 μ g/kg to 0.14 μ g/kg. Average recoveries at three spiked levels are in the range of 86.4% - 106.4% with relative standard deviations (RSDs) of 2.9% - 8.2%. This method is fast, accurate and sensitive, which is suitable for the detection of trace disperse dyes in sludge.

Key words: matrix solid-phase dispersion extraction; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; disperse dyes; sludge

分散染料是一类水溶性较低的非离子型染料,其绝大部分为偶氮类染料和蒽醌类染料。目前分散染料在染料工业中占有相当重要的地位,常用于醋酸纤维、聚酯和聚酰胺纯纺或混纺染色。部分分散染料对人体有致敏作用,能引起人体皮肤、黏膜或呼吸道过敏^[1]。一些发达国家或组织对这类染料的使用有严格的限定,随着国际环保纺织协会生态纺

织品标准 Oeko-Tex Standard 100 的提出,纺织品致敏性分散染料的检测成为服装国际贸易中 1 项重要的质量监控项目。我国是纺织印染产品生产和消费大国,印染工业产生大量印染废水,其中部分分散染料转移到污泥中,在污泥循环利用的过程中容易通过生态系统迁移富集,在动植物体内积累,对生态系统和人类健康具有长期潜在的危害性。染料中的致

收稿日期:2015-07-26

基金项目:江苏省高校自然科学研究重大项目(15KJA610003)

作者简介:秦嘉恺(1990-),男,硕士生,从事分析化学与环境监测研究, xiaokilo@163.com;张占恩(1963-),男,博士,教授,从事分析化学与环境监测研究,通讯联系人, 0512-68093060, zhanenzhang@126.com。

癌、致敏物质和染料色泽对人类的影响更大^[2]。目前,国内外对于染料检测的研究多集中在水体^[3-4]、食品^[5]、织物^[6-7]样品中,对污泥中分散染料的检测报道较少。因此,建立一套方便快捷、准确可靠的污泥中分散染料检测方法是必要的。

笔者采用基质固相分散萃取(MSPD)这种适合于对固体、半固体样品进行处理的样品预处理技术对污泥样品中的分散染料进行提取^[8],并结合超高效液相色谱-串联质谱法建立了印染污泥中分散染料的检测方法^[9]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Ultimate 3000 高效液相色谱仪,美国 Thermo 公司生产;TSQ Quantum Ultra EMR 三重四极杆质谱检测器,美国 Thermo 公司生产;DC-12 型氮吹仪,上海安普公司生产;HY-2 调速多用振荡器,苏州威尔实验用品有限公司生产;800 型离心沉淀机,上海精科实业有限公司生产;Milli-Q Academic 纯水器,美国 Millipore 公司生产。

标准品分散蓝 35、分散红 1 和分散橙 37 购于美国 Aladdin 公司;甲醇、乙腈(均为色谱纯)购于美国 Tedia 公司;弗罗里硅土、中性氧化铝(使用前 400℃灼烧 4 h)、十八烷基键合硅胶类萃取剂(HC-C₁₈)、N-丙基乙二胺萃取剂(PSA)均购于德国 CNW 公司。

1.2 标准溶液的配制

准确称取标准品 10 mg(精确至 0.01 mg)于 10 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,配成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准储备液,-20℃保存备用。取各标准储备液适量,用甲醇配制所需浓度的混合标准工作液,密封,4℃下保存备用。

1.3 实验方法

1.3.1 样品采集与制备

污泥样品采集于某纺织印染厂浓缩压滤后污泥,自然晾干粉碎处理后过 120 目筛,装入玻璃瓶中备用。

1.3.2 加标样品的制备

称取不含待测物的污泥 20 g 于干净的玻璃烧杯中,加入 20 mL 甲醇并注入 1 mL 质量浓度为 1 mg/L 的混合标准溶液,使其与污泥均匀混合并自然风干,制备成 50 μg/kg 的加标污泥样品,供优化实验使用。

1.3.3 样品处理

准确称取 0.4 g 污泥样品和 1.6 g PSA 放入金属研磨球中混匀,加入适量小钢珠(约 65 g),固定于振荡器中研磨 10 min。将污泥样品与萃取剂的混合物转移至 10 mL 玻璃小柱中,以 8 mL 乙酸乙酯进行洗脱,收集洗脱液,氮吹至干后加入 800 μL 乙腈复溶,过 0.22 μm 滤膜过滤后装入自动进样小瓶待测。

1.4 HPLC-MS/MS 条件

1.4.1 色谱条件

Synchronis C₁₈ 反相色谱柱(100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm, USA);流速为 0.25 mL/min;柱温为 30℃;进样量为 5 μL;流动相:1%甲酸水(A)和乙腈(B);梯度洗脱程序:0.0 ~ 2.0 min, 15% B;2.0 ~ 2.5 min, 15% ~ 95% B;2.5 ~ 8.0 min, 95% B;8.0 ~ 8.5 min, 95% ~ 15% B;8.5 ~ 10.0 min, 15% B,共保持 10 min。

1.4.2 质谱条件

检测模式为加热电喷雾离子源(H-ESI),正离子扫描;监测模式为选择反应监测(SRM);喷嘴电压为 4 000 V;喷雾气温度为 300℃;鞘气压力为 206.85 kPa;辅助气压力为 68.95 kPa;毛细管温度为 320℃;毛细管压力为 0.20 Pa。SRM 参数如表 1 所示。

表 1 3 种分散染料的 SRM 监测模式参数

染料名称	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞电压/V
分散蓝 35	5.20	285.1	142.2, 196.2, 270.2 ^①	52, 34, 20
分散红 1	5.59	315.1	122.3, 134.3, 255.2 ^①	30, 22, 24
分散橙 37	5.69	392.1	133.4, 351.2*	31, 16

注:①定量离子。

2 结果与讨论

2.1 基质固相分散条件优化

条件优化实验均采用 2.3.2 中所制备的加标污泥样品进行优化。

2.1.1 固相萃取剂的选择

选取中性氧化铝、HC-C₁₈、弗罗里硅土和 PSA 4 种常见固相萃取剂进行比较,萃取结果如表 2 所示。由表 2 可知,以 PSA 作为萃取剂时,3 种待测物回收率均在 86% 以上,效果明显好于其他萃取剂,这是因为分散染料结构中含有很多极性较大的基团如—NO₂、—NH₂、—CN、—OG 等,PSA 作为极性较大

的正相键合硅胶萃取剂^[10],适合从非极性样品溶液中萃取相对极性的分析物。

表 2 不同萃取剂对目标物回收率的影响

萃取剂种类	染料名称	回收率/%
Al ₂ O ₃	分散蓝 35	20.4
	分散红 1	58.7
	分散橙 37	39.0
C ₁₈	分散蓝 35	59.2
	分散红 1	47.1
	分散橙 37	42.2
Florisil	分散蓝 35	51.6
	分散红 1	58.8
	分散橙 37	59.1
PSA	分散蓝 35	86.2
	分散红 1	90.9
	分散橙 37	88.1

2.1.2 洗脱剂及其体积的选择

由于分散染料是极性物质,故洗脱剂应具有一定极性。以丙酮、甲醇、乙酸乙酯为洗脱剂时的洗脱效果如表 3 所示。由表 3 可以看出,乙酸乙酯对 3 种目标物的洗脱效果较好,原因是其结构与分散染料相似,极性相当,因此选择乙酸乙酯为洗脱剂。

表 3 不同洗脱剂对目标物回收率的影响

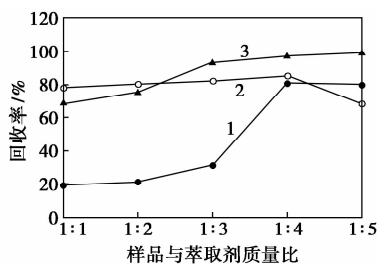
洗脱剂种类	染料名称	回收率/%
丙酮	分散蓝 35	66.1
	分散红 1	59.0
	分散橙 37	61.2
甲醇	分散蓝 35	65.9
	分散红 1	62.7
	分散橙 37	78.8
乙酸乙酯	分散蓝 35	96.5
	分散红 1	88.0
	分散橙 37	93.4

考察了乙酸乙酯体积为 4、6、8、10、12、14 mL 时的回收效果。当洗脱剂体积为 8 mL 时,回收率在 89%~96% 范围内,之后保持稳定,变化不大,考虑到在满足回收率的前提下应尽量少用有机溶剂的原则,故最终确定洗脱剂体积为 8 mL。

2.1.3 样品与萃取剂比例的选择

为增加污泥样品与萃取剂的接触面积,考察了污泥样品与萃取剂质量比为 1:1、1:2、1:3、1:4 及

1:5 时的萃取效果,结果如图 1 所示。



1—分散蓝 35;2—分散红 1;3—分散橙 37

图 1 样品和萃取剂质量比对目标物回收率的影响

由图 1 可以看出,样品与萃取剂质量比从 1:1 提高到 1:4 的过程中,回收率逐渐升高;继续增加萃取剂用量,分散蓝 35 和分散红 1 的回收率明显下降。原因是过多的萃取剂对目标物质吸附太强使其难以洗脱。综合考虑,确定样品与萃取剂比例为 1:4。

2.1.4 球磨条件的选择

球磨条件的选择包括研磨时间与加入钢珠的质量(或颗粒数)。

研磨时间会影响样品基质分散的程度^[11],进而使新形成的层析相性质也有所不同,从而影响萃取效果。人为手动研磨受制于操作人员、研磨力度、研磨频率等诸多主观因素,且耗时、耗力,因此,笔者采用特制金属研磨小球,将污泥样品、萃取剂和一定数量的小钢珠(直径为 8 mm,质量为 0.8 g)一起放入球罐中振荡研磨。

同时,考察了每罐加入 50、65、80 g 小钢珠对萃取效果的影响。结果发现,65 g 时回收率最高。原因是当小钢珠较少时,研磨力度不足,导致萃取效果不强,小钢珠较多时,样品损失也会相应提高。

进一步考察研磨时间分别为 0、3、6、8、10、12、15 min 时对萃取效果的影响。研磨时间为 10 min 时,样品与萃取剂分散较好,待测物质与萃取剂的结合比较完全,回收率在 83%~102% 之间。之后略有回落。原因是研磨时间过长导致某些杂质被提取而干扰测定,也可能是两者的萃取达到平衡,使得回收率不再明显提升,故最终确定研磨时间为 10 min。

2.2 线性范围和检出限

利用外标法定量,配制质量分数分别为 1、2、5、10、20、50、100 μg/kg 的含 3 种分散染料的加标污泥样品,按最佳实验条件进行测定,扣除空白本底后,以加标污泥浓度(x)对峰面积(y)进行线性拟合,绘制工作曲线。以 3 倍信噪比确定方法检出限,其工作曲线、相关系数、线性范围和检出限如表 4 所示。由

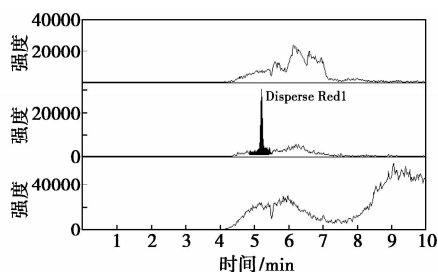
表4可知,分散红1和分散橙37在1~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$,分散蓝35在2~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内线性关系良好,相关系数为0.9988~0.9995,方法检出限为0.01~0.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表4 方法的线性方程、相关系数、线性范围和检出限

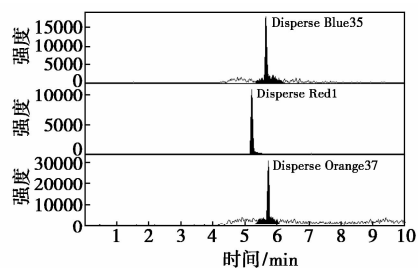
染料名称	线性方程	相关系数 r^2	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
分散蓝35	$y = 2783.7x + 601.48$	0.9995	2~100	0.11
分散红1	$y = 18400x + 17041$	0.9993	1~100	0.01
分散橙37	$y = 12324x + 17104$	0.9988	1~100	0.14

2.3 实际样品分析

取苏州市某印染厂的印染污泥,通过处理制备成待测污泥样品,按最佳前处理条件及检测条件进行测定,样品平行测定3次。其中,分散红1有检出,检出水平为22.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$,分散蓝35和分散橙37均未检出。分别在上述污泥中添加水平为10、50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的3种分散染料,按最佳前处理条件及检测条件进行测定,加标样品平行测定3次,计算回收率和相对标准偏差,结果如表5所示。实际样品加标前后的色谱图对比(加标水平为50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)如图2所示。



(a)实际污泥样品加标前的SRM色谱图



(b)实际污泥样品加标后的SRM色谱图

图2 实际污泥样品加标前与加标后的SRM色谱图对比

由表5可知,3种分散染料在3个加标水平下,回收率在86.4%~106.4%之间;RSD在2.9%~8.2%之间。回收率与精密度均满足实际检验要求。

表5 污泥样品中3种分散染料的加标回收率及相对标准偏差($n=3$)

染料名称	检测水平/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	加标水平/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
分散蓝35	—	10	86.4	8.2
	—	50	88.3	7.4
	—	100	90.6	5.2
分散红1	22.4	10	91.5	7.1
	—	50	98.3	4.2
	—	100	106.4	3.7
分散橙37	—	10	97.7	6.9
	—	50	95.0	7.3
	—	100	102.5	2.9

3 结论

建立了基质固相分散-超高效液相色谱-串联质谱法测定印染污泥中分散染料的方法。这种新型样品处理方法所需样品和有机溶剂很少,操作简便快速;改进的研磨方法可以自动、批量处理样品,提高处理效率。实验结果表明,该方法具有较好的回收率和精密度,可有效简化提取步骤,可用于快速准确地检测污泥中分散染料类污染物。

参考文献

- [1] 何瑾馨. 染料化学[M]. 北京:中国纺织出版社,2009:11.
- [2] 李晓阁. 印染污泥的生态治理——草坪草治理印染污泥的研究[D]. 上海:东华大学,2008.
- [3] Carneiro P A, Umbuzeiro G A, Oliveira D P, et al. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dye-house effluent bearing disperse dyes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174:694-699.
- [4] 吕凤兰,刘济宁,石利利,等. 固相萃取-液相色谱-质谱联用分析印染废水中9种致敏性分散染料[J]. 分析化学, 2011, 39(1):39-44.
- [5] 王鹏,郭少飞,荆涛,等. 基质固相分散液相色谱-串联质谱法检测禽蛋中的苏丹红[J]. 色谱, 2008, 26(3):353-357.
- [6] 马强,白桦,王超,等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定玩具中的16种致癌和致敏染料[J]. 分析化学, 2010, 38(1):51-56.
- [7] Zhang X, Laursen R A. Development of mild extraction methods for the analysis of natural dyes in textiles of historical interest using LC-Diode array detector-MS[J]. Analytical Biochemistry, 2005, 77:2022-2025.
- [8] Barker S A, Long A R, Short C R. Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion[J]. Journal of Chromatography, 1989, 475:353.
- [9] Reimer G J, Suarez A. Development of a screening method for five sulfonamides in salmon muscle tissue using thin-layer chromatography[J]. Journal of Chromatography, 1991, 555(1):315.
- [10] 陈小华,汪群杰. 固相萃取技术与应用[M]. 北京:科学出版社, 2010:52-56.
- [11] Capriotti A L, Cavaliere C, Laganá A, et al. Recent trends in matrix solid-phase dispersion[J]. TrAC: Trends in Analytical Chemistry, 2013, 43:53-66. ■