

HPLC-PAD法测定纺织固体废物 17种致敏分散染料

臧蒙蒙¹, 刘俊^{2,3}, 贾丽霞¹, 孙慧芹¹

- (1.新疆大学 纺织与服装学院, 新疆 乌鲁木齐 830046;
2.成都海关技术中心, 四川 成都 610041;
3.乌鲁木齐海关, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要:建立一种快速、高效的加速溶剂萃取技术(ASE),结合高效液相色谱法串联二极管阵列法(HPLC-PAD),同时对纺织固体废物中17种致敏性分散染料测定的方法,并对20批纺织固体废物样品进行检测。采用外标法定量,对色谱条件进行优化,发现采用色谱柱Agilent Zorbax Extend-C18,流动相为乙腈-乙酸铵水溶液,梯度洗脱,流速1.0 mL/min,柱温为35 ℃,检测波长为470.0 nm和640.0 nm时,目标物回收效果最佳。在优化条件下,15种致敏性分散染料标准曲线线性良好($R^2>0.996$),检出限值在0.17~3.10 $\mu\text{g/mL}$,定量限值在0.06~0.94 $\mu\text{g/mL}$,回收率为78.98%~114.50%。该方法检测快速、简便、重现性好,适用于大批量纺织固体废物中致敏性染料的定量与定性分析。

关键词:高效液相色谱;纺织固体废物;致敏性分散染料;加速溶剂萃取技术;检测

中图分类号:O 657.63 文献标志码:A 文章编号:1000-4033(2022)11-0068-05

Determination of 17 Sensitizing Disperse Dyes in Textile Solid Waste By HPLC-PAD

Zang Mengmeng¹, Liu Jun^{2,3}, Jia Lixia¹, Sun Huiqin¹

- (1.College of Textile and Clothing, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046, China;
2.Chengdu Customs Technology Center, Chengdu, Sichuan 610041, China;
3.Urumqi Customs, Urumqi, Xinjiang 830011, China)

Abstract: A rapid and efficient accelerated solvent extraction (ASE) method is developed for the simultaneous determination of 17 sensitized disperse dyes in textile solid waste by high-performance liquid chromatography tandem diode array (HPLC-PAD), and 20 batches of textile solid waste samples are tested. The optimized chromatographic conditions are studied by using external standard method. It is found that the optimized chromatographic conditions are Agilent Zorbax Expense -C18 column, mobile phase consisted of acetonitrile -ammonium acetate aqueous solution, gradient elution, flow rate of 1.0 mL/min, column temperature of 35 ℃, detection wavelength of 470.0 nm and 640.0 nm, the best recovery effect of the target substance is reached. Under the optimized conditions, the standard curves of 15 sensitized disperse dyes have good linearity ($R^2>0.996$), the limits of detection and limits of quantification are 0.17~3.10 $\mu\text{g/mL}$ and 0.06~0.94 $\mu\text{g/mL}$, and the recoveries are 78.98%~114.50%. The method is rapid, simple and reproducible, which can be used for quantitative and qualitative analysis of sensitized dyes in large quantities of textile solid wastes.

Key words: High Performance Liquid Chromatography; Textile Solid Waste; Sensitized Disperse Dyes; Accelerated Solvent Extraction; Testing

致敏性分散染料是一类低分子量和合成染料,偶氮、蒽醌等化合物的衍生物,对人体具有致敏、致癌和致突变性危害^[1]。一些含有偶氮基团结构分散染料能被肠道细菌、肝酶和皮肤表面微生物区系中的偶氮还原酶还原,从而形成潜在的或已知的致癌芳香胺。目前已有49种染料被鉴定为接触性过敏原,

基金项目:新疆维吾尔自治区重大科技专项跨境纺织原料类固体废物鉴别及综合利用集成示范(2020A03002-2,2020A03002-4);2020年自治区研究生科研创新项目(XJ2020G070)。

作者简介:臧蒙蒙(1994—),女,硕士研究生。主要从事纺织化学与染整工程方面的研究。

通讯作者:贾丽霞(1964—),女,教授。E-mail:lixiajia868@126.com。

其中三分之二是分散染料。Oeko-Tex 标准 100(2020 版)规定了 20 种致敏性分散染料作为生态纺织品监测对象,并规定这些染料的含量不应超过 0.006%,我国《生态纺织品技术要求》规定致敏性分散染料的含量不得超过 50 mg/kg^[2]。

目前致敏性分散染料常用检测方法有液相色谱法(HPLC)^[3]、超临界流体色谱法(SFC)^[4]、液相色谱-质谱法(HPLC-MS/MS)^[5]等。其中,高效液相色谱法作为致敏性分散染料的主流分析方法,具有适用范围广、操作性强、性价比高优点。在高效液相色谱检测前,需进行有效的样品前处理,消除基质干扰,降低检出限。目前在纺织行业检测机构中,致敏性分散染料常用前处理方法有固相萃取法^[6]、液液微萃取法^[7]、超声波辅助萃取法等,这些方法存在溶剂用量大、成本高、费时、步骤繁琐、不适用于大批量实时监测等缺陷。与以上前处理方法相比,加速溶剂萃取技术(ASE)具有较高萃取率、更少用时,以及溶剂消耗少、环保等优势。ASE 利用高温高压使溶剂进入样品基质的穿透力增强,增加了溶剂对样品的溶解能力,萃取效果更佳,且能大批量同时进行样品前处理。

目前针对纺织固体废物中致敏分散染料的检测,国内外还没有相关标准与文献报道,为鉴别纺织固体废物中致敏性分散染料含量是否超标,以及是否能进行二次利用,本文建立一种适用于大批量纺织固体废物中致敏分散染料检测方法,即加速溶剂萃取-高效液相色谱法(ASE-HPLC-PAD),探究纺织原料类固体废物是否符合二次利用标准。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

试样:20 批抽查的海关进出口

固体原料。

试剂:甲醇、乙腈、丙酮、乙酸乙酯、正己烷、乙酸铵(均为色谱纯,德国 Merck 公司),甲酸(分析纯,天津永晟精细化工有限公司),试验用超纯水,氨水(优化纯,天津市北联精细化学品开发有限公司)。

17 种标准染料:分散蓝 1(77.00%)、分散蓝 26(100.00%)、分散蓝 106(100.00%)、分散蓝 102(76.60%)、分散蓝 3(85.30%)、分散蓝 124(98.10%)、分散蓝 35(99.00%)、分散蓝 7(43.00%)、分散红 1(98.35%)、分散红 11(95.76%)、分散红 17(98.49%)、分散黄 39(99.50%)、分散黄 1(99.70%)、分散黄 49(98.91%)、分散橙 1(97.30%)、分散橙 37/76(96.70%)、分散棕 1(99.07%)。

仪器:Waters2998-e2695 高效液相色谱仪,BUCHI Speed Extractor E-914/916 加速溶剂萃取仪,电子天平[奥多利斯科学仪器(北京)有限公司],IKA 旋转蒸发器(艾卡仪器设备有限公司,德国独资),Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司),0.2 μm GHP 膜针头式过滤器(美国 Agilent 公司),PHB-4 便携式高精度酸度计(杭州迎傲仪器有限公司),50 mL 塑料离心管若干,Waters Symmetry Shield TM-RP18(5 μm ,4.6 mm $\times$ 250.0 mm),色谱柱 Agilent Zorbax Extend-C18(5 μm ,4.6 mm $\times$ 250.0 mm),Agilent Zorbax Eclipse Plus C18(5 μm ,4.6 mm $\times$ 250.0 mm),Agilent Zorbax ODS(5 μm ,4.6 mm $\times$ 250.0 mm),DiKMA Spursil C18(5 μm ,4.6 mm $\times$ 250 mm)。

1.2 标准工作液的制备

用乙腈配制致敏性分散染料单个标准溶液(1 800 mg/mL),将单个标准溶液依次稀释不同浓度,制得 17 种混合液标准溶液 2、5、

10、20、40 mg/mL 的标准曲线工作液。避光 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,保质期 3 个月。

1.3 高效液相色谱条件

采用 Agilent Zorbax Extend-C18 色谱柱,流动相为乙腈(A)和 20 mmol/L 乙酸铵溶液(B),梯度洗脱,流速 1.0 mL/min,柱温 35 $^{\circ}\text{C}$,进样量 10 μL ,检测波长 470.0 nm 和 650.0 nm,光谱扫描范围 200.0~700.0 nm,洗脱程序为:0~2 min,20%A;2~8 min,30%~55%A;8~15 min,55%~75%A;15~20 min,75%~80%A;20~22 min,80%~20%A。

1.4 前处理方法

取纯涤纶白色织物作为代表性阴性样品,剪成 5 mm $\times$ 5 mm 碎片,混匀,向阴性样品中加入所需体积的混合标准工作液,静置 10 min,制成阳性样品。称取 1.000 0 g 阳性试样(精确至 0.000 1 g),置于加速溶剂萃取不锈钢池中萃取,萃取溶剂为乙腈:甲醇(1:1),固定萃取压力为 10 MPa,加热 5 min,循环萃取 2 次,静态萃取时间 5 min,洗脱体积 60%,待萃取完成将萃取液转移到鸡心瓶中,旋蒸至少 1 mL,通过 0.2 μm 聚四氟乙烯薄膜过滤头,将萃取液注射至小样品中,定容至 1 mL,供 HPLC-PAD 分析。

2 结果与讨论

2.1 保留时间和检测波长的确定

GB/T 20383—2006《纺织品致敏性分散染料的测定》采用 HPLC-PAD 法,检测波长为 420、450、570、640 nm。本试验采用 HPLC-PAD 法,根据仪器实际情况,确定双波长检测法对目标物进行定性和定量分析,各目标物的吸收波长见表 1。8 种蓝色系列致敏性分散染料的最大紫外吸收波长均接近 640.0 nm,其余 9 种致敏性分散染料的最大紫外吸收波长接近 470.0 nm。因此,选择 470.0 nm 和 640.0 nm 作

为 17 种致敏分散染料的最佳检测波长。

2.2 色谱柱的选择

色谱柱对目标物分离效果有影响。本试验探究 Agilent Zorbax Extend-C18 (5 μm , 4.6 mm $\times$ 250.0 mm)、Agilent Zorbax ODS (5 μm , 4.6 mm $\times$ 250.0 mm)、DiKMA Spursil C18 (5 μm , 4.6 mm $\times$ 250.0 mm)、Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 (5 μm , 4.6 mm $\times$ 250.0 mm) 和 Waters Symmetry Shield TMRP18 (5 μm , 4.6 mm $\times$ 250.0 mm) 这 5 种色谱柱对致敏性分散染料的分离效果, 结果如图 1 所示。17 种致敏分散染料依次为分散红 11、分散黄 1、分散红 17、分散黄 39、分散棕 1、分散红 1、分散黄 39、分散橙 37/76、分散橙 1、分散蓝 1、分散蓝 7、分散蓝 26、分散蓝 102、分散蓝 35、分散蓝 106、分散蓝 3 和分散蓝 124。

由图 1 可知, Zorbax Eclipse Plus C18 和 Symmetry Shield TMRP18 色谱未能很好地分离染料, 峰形最差; DiKMA Spursil C18 色谱柱峰对称性不好, 且 17 种染料未能完全分离出来; Zorbax Extend-C18 和 ODS 反相色谱柱可以很好地分离染料, 且峰形良好, 但由于在同等条件下, Zorbax Extend-C18 色谱柱能分离出更多的分散染料, 因此试验选用 Zorbax Extend-C18 色谱柱。

2.3 流动相的优化

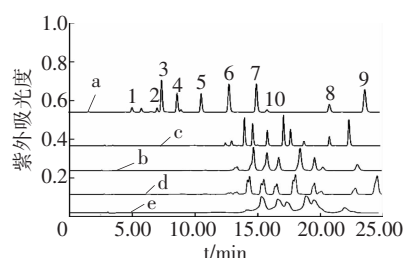
2.3.1 pH 值与乙酸铵用量的选择

探讨盐溶液不同酸碱度及乙酸铵用量对致敏性分散染料分离效果的影响, 如图 2 和图 3 所示。

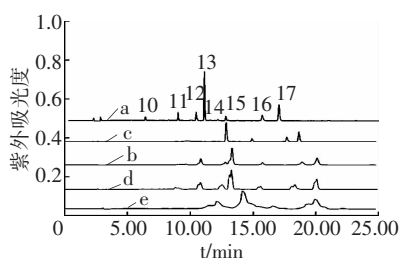
由图 2 可知, 在酸性环境中, 染料分离良好, 没有拖尾峰出现; 在中性环境中, 有未分离开的染料; 在碱性环境中, 出现了小杂峰。因此, 酸性环境的盐溶液更加适合

表 1 17 种致敏性分散染料的保留时间及最佳检测波长

编号	染料	保留时间/min	最大紫外吸收波长/nm	最佳检测波长/nm
1	分散蓝 1	8.48	239.2、618.0	640.0
2	分散蓝 3	15.60	255.7、640.0	640.0
3	分散蓝 7	10.04	242.7、608.2	640.0
4	分散蓝 26	10.73	238.0、642.5	640.0
5	分散蓝 35	13.43	233.0、613.0	640.0
6	分散蓝 102	12.68	614.3	640.0
7	分散蓝 106	13.85	608.2	640.0
8	分散蓝 124	16.66	292.5、608.2	640.0
9	分散红 1	14.94	491.0	470.0
10	分散红 11	10.33	255.7、567.8	470.0
11	分散红 17	11.66	500.7	470.0
12	分散黄 1	11.46	223.8、362.0	470.0
13	分散黄 39	12.45	504.3	470.0
14	分散黄 49	16.15	443.6	470.0
15	分散橙 1	20.91	446.7	470.0
16	分散橙 37/76	19.26	427.9	470.0
17	分散棕 1	13.64	212.1、444.8	470.0



(a) 470.0 nm 波长



(b) 640.0 nm 波长

注: a 为 Agilent Zorbax Extend-C18; b 为 Agilent Zorbax ODS; c 为 DiKMA Spursil C18; d 为 Agilent Zorbax Eclipse Plus C18; e 为 Waters Symmetry Shield TMRP18。

图 1 染料在 470.0 nm 和 640.0 nm 波长下不同色谱柱的分离效果图

作为流动相来分离染料。由图 3 可知, 用 5、10、20、30、40 mmol 乙酸铵溶液分离染料, 效果差异不大, 因此选择中间项 20 mmol 的乙酸铵作为流动相。综上, 选取 pH 值=4

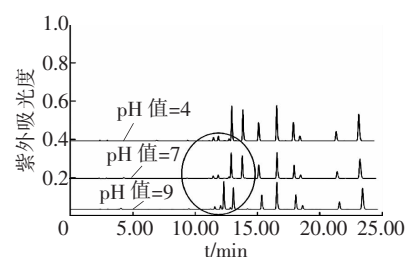


图 2 采用不同 pH 值时染料的分离效果图 (470.0 nm)

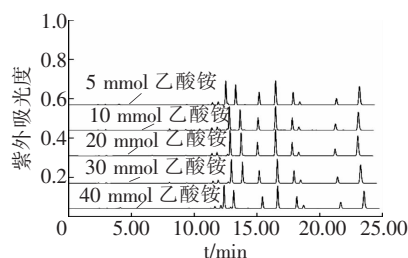


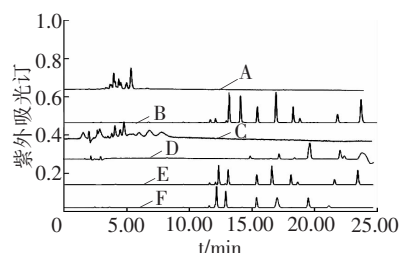
图 3 采用不同乙酸铵含量时染料的分离效果图 (470.0 nm)

的乙酸铵溶液作为流动相之一。

2.3.2 流动相优化组合的选择

试验从乙腈、甲醇、水、20 mmol 乙酸铵和 1% 甲酸水的组合优化中筛选最佳流动相组合, 结果如图 4 所示。

在乙腈-水和甲醇-水体系中, 致敏性分散染料重叠, 未能很好地



注:A为乙腈-水;B为乙腈-20 mmol 乙酸铵;C为甲醇-水;D为甲醇-20 mmol 乙酸铵;E为乙腈-1%甲酸水;F为甲醇-1%甲酸水。

图4 470.0 nm 检测波长下不同流动相体系中致敏分散染料色谱图

分离,峰值不能辨认;在乙腈-1%甲酸水体系中只分离出7种染料,而在甲醇-20 mmol 乙酸铵和乙腈-20 mmol 乙酸铵溶液体系中,染料可以很好地分离,但在乙腈-20 mmol 乙酸铵溶液体系中,染料分离良好,分离度高,因此选择乙腈-20 mmol 乙酸铵作为流动相。

2.4 线性范围、检出限和定量限

采用系列标准工作溶液,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制17种致敏分散染料的标准曲线图,以3倍信噪比($S/N=3$)为仪器检出限,10倍信噪比($S/N=10$)为定量限。方法的回归方程、线性相关系数、仪器检出限和定量限见表2。

在2.00~40.00 $\mu\text{g/mL}$ 范围内,绘制的溶液工作曲线相关系数均大于0.995,呈现良好的线性关系。检出限LOD在0.17~3.10 $\mu\text{g/mL}$,定量限LOQ在0.06~0.94 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.5 方法的回收率和精密度

在加标浓度为2、5、20 mg/L 3个水平下对17种致敏性分散染料进行加标回收试验,每个加标水平重复试验6次($n=6$),外标法进行定量,结果见表3。

在3个加标浓度范围内,17种致敏性分散染料的回收率均在78.98%~114.50%,日内相对标准偏差为1.4%~10.8%,日间相对标准

表2 线性范围、检出限和定量限

序号	分析物	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回归方程	相关系数 (R^2)	检出限 LOD/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	定量限 LOQ/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
1	分散蓝 1	2.00~40.00	$Y=20\ 141.0X+5\ 171.80$	0.997	0.83	0.25
2	分散蓝 3	2.00~40.00	$Y=16\ 722.0X-8\ 414.40$	0.998	0.51	0.15
3	分散蓝 7	2.00~40.00	$Y=15\ 792.0X+581.86$	0.998	1.50	0.45
4	分散蓝 26	2.00~40.00	$Y=49\ 822.0X-14\ 063.00$	0.999	0.44	0.13
5	分散蓝 35	2.00~40.00	$Y=11\ 155.0X-14\ 113.00$	0.997	0.67	0.20
6	分散蓝 102	2.00~40.00	$Y=8\ 580.8X-3\ 935.60$	0.998	3.10	0.94
7	分散蓝 106	2.00~40.00	$Y=15\ 416.0X+16\ 427.00$	0.996	0.95	0.29
8	分散蓝 124	2.00~40.00	$Y=34\ 666.0X-56\ 862.00$	0.996	0.90	0.27
9	分散红 1	2.00~40.00	$Y=58\ 449.0X+25\ 695.00$	0.998	0.27	0.09
10	分散红 11	2.00~40.00	$Y=6\ 507.2X+1\ 510.00$	0.998	0.89	0.27
11	分散红 17	2.00~40.00	$Y=48417.0X+211\ 697.00$	0.999	0.21	0.06
12	分散黄 1	2.00~40.00	$Y=1\ 873.8X+1\ 429.70$	0.999	0.28	0.08
13	分散黄 39	2.00~40.00	$Y=45\ 072.0X-36\ 842.00$	0.998	0.32	0.10
14	分散黄 49	2.00~40.00	$Y=9\ 206.4X+3\ 868.00$	0.998	0.25	0.08
15	分散橙 1	2.00~40.00	$Y=52\ 884.0X+25\ 443.00$	0.998	0.17	0.06
16	分散橙 37/76	2.00~40.00	$Y=15\ 025.0X+7\ 278.20$	0.998	0.68	0.23
17	分散棕 1	2.00~40.00	$Y=26\ 034.0X-32\ 048.00$	0.997	0.50	0.15

表3 方法的回收率与精密度($n=6$)

编号	分析物	添加水平/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%	相对标准偏差 RSD/%	
				日内	日间
1	分散蓝 1	2	82.66	1.4	3.5
		5	84.89	1.7	2.3
		20	88.42	2.3	1.0
2	分散蓝 3	2	90.40	2.6	4.1
		5	85.67	7.2	5.0
		20	91.24	3.5	2.1
3	分散蓝 7	2	78.98	9.4	6.5
		5	88.65	5.1	4.3
		20	84.97	5.9	6.8
4	分散蓝 26	2	80.93	2.6	4.6
		5	86.52	3.4	4.4
		20	87.19	5.8	3.3
5	分散蓝 35	2	85.21	5.4	3.5
		5	89.44	3.6	5.9
		20	88.86	6.5	5.5
6	分散蓝 102	2	92.14	9.6	6.1
		5	81.10	4.5	2.5
		20	88.17	2.3	3.4
7	分散蓝 106	2	90.54	5.1	6.0
		5	87.02	2.7	3.4
		20	89.19	2.0	1.7

续表 3

编号	分析物	添加水平/ (mg·L ⁻¹)	回收率/%	相对标准偏差 RSD/%	
				日内	日间
8	分散蓝 124	2	78.88	5.7	5.0
		5	85.93	7.9	5.5
		20	84.08	7.5	4.1
9	分散红 1	2	100.36	8.5	8.3
		5	110.00	10.2	8.5
		20	109.75	9.8	11.1
10	分散红 11	2	87.68	5.0	5.2
		5	98.17	11.2	8.8
		20	86.09	3.5	3.8
11	分散红 17	2	88.72	7.6	6.7
		5	104.5	6.4	5.9
		20	98.41	2.8	4.0
12	分散黄 1	2	103.98	2.9	3.4
		5	104.50	3.1	1.9
		20	98.76	1.4	2.4
13	分散黄 39	2	79.99	4.2	5.4
		5	78.57	3.7	2.0
		20	86.50	10.8	8.6
14	分散黄 49	2	85.15	3.0	4.7
		5	89.89	1.5	1.9
		20	95.31	5.4	6.0
15	分散橙 1	2	102.65	6.9	5.5
		5	104.10	7.8	8.6
		20	99.80	5.0	3.2
16	分散橙 37/76	2	110.85	3.7	2.8
		5	114.50	5.9	4.3
		20	103.24	2.5	4.0
17	分散棕 1	2	96.55	1.8	1.0
		5	98.06	2.0	3.5
		20	99.02	2.7	3.3

偏差为 1.0%~11.1%，表明该方法的精密度较好，能满足纺织原料类固体废物中致敏性分散染料的检测需求。

3 方法的实际应用

本文建立的加速溶剂萃取法-高效液相色谱法串联二极管阵列法(ASE-HPLC-PAD)对 20 批进出口原料样品进行了检测，发现该批次样品中，有一批次中检测出了致敏性染料分散蓝 26，其余未检出，含量约为 0.17~0.22 mg/kg，超出了

国家规定的 0.006%检测范围。

4 结束语

本文建立了加速溶剂萃取的前处理方法，结合高效液相色谱法串联二极管阵列法(ASE-HPLC-PAD)同时对纺织原料类固体废物进行 17 种致敏性染料检测的分析方法。通过优化与选择最佳色谱条件，以及保留时间和紫外检测波长的双重定性，在 22 min 内完成了 17 种致敏性染料的定量分析。该方法快速、简单、灵敏、准确，适用于

纺织原料类固体废物中致敏性染料的日常检测分析。

参考文献

- [1] LOU C., WU C., ZHANG K., et al. Graphene-coated polystyrene-divinylbenzene dispersive solid-phase extraction coupled with supercritical fluid chromatography for the rapid determination of 10 allergenic disperse dyes in industrial wastewater samples[J]. Journal of Chromatography, A: Including Electrophoresis and Other Separation Methods, 2018, 1550:45-56.
- [2] 姜磊. 五种偶氮型致敏性分散染料的 SFC-UV 测定[J]. 印染, 2016, 42(20): 38-42.
- [3] 李志刚, 杨宏林. 高效液相色谱紫外检测法同时测定涤纶缝绉线中 7 种致敏性分散染料[J]. 纺织学报, 2012, 33(8): 76-81, 86.
- [4] ABHIJIT T. A study on the onset of turbulent conditions with supercritical fluid chromatography mobile-phases[J]. Journal of Chromatography A: Including Electrophoresis and Other Separation Methods, 2018, 1532:182-190.
- [5] 方慧文, 陈曦, 卢跃鹏, 等. 液相色谱串联质谱法对母婴纺织品中 12 种致敏性分散染料的同时测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(12): 1178-1181.
- [6] LU F L., LIU J N., SHI L L., et al. Determination of nine sensitizing disperse dyes in dyeing wastewater by solid phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 39(1): 39-44.
- [7] ZHOU L., SHI L., LIU J., et al. Determination of nine sensitizing disperse dyes in activated sludge by μ Ltrasonid-assisted liquid-liquid extraction- μ Ltraperformance liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2016, 408(2): 487-494.

收稿日期 2022 年 1 月 13 日