

纤维膜三相液相微萃取在测定偶氮染料 降解产生芳香胺中的应用^{*}

李海燕^{**} 代喜斌

(武汉纺织大学纺织印染清洁生产教育部工程研究中心, 武汉, 430073)

摘 要 采用纤维膜保护的三相液相微萃取(HF-LLLME)技术,对偶氮染料在人工汗液和光辐照协同作用下降解产生致癌芳香胺的分析方法进行了研究. 选用苯胺、邻甲苯胺、对氯苯胺和对硝基苯胺的汗液混合溶液进行模拟样品预处理,以正辛醇为有机萃取相,在供体相 pH 值为 9, NaCl 浓度为 $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 接收相为 pH = 1 的盐酸水溶液,萃取时间为 60 min 的萃取条件下,4 种芳香胺的富集倍数在 410—1250 倍之间. 将接收相直接进行毛细管电泳(CE)测定,样品相中 4 种芳香胺质量浓度在 $10\text{—}100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,其质量浓度与电泳峰面积之间呈良好的线性关系. 在此基础上,分别对两种偶氮染料,活性艳红 X-3B 和分散红 S-R 在人工汗液环境下光致降解实际过程中产生的芳香胺进行三相液相微萃取和毛细管电泳(HF-LLLME-CE)测定,其加标回收率分别在 90.8%—93.0% 之间和 97.8%—115.0% 之间. 实验结果表明,纤维膜三相液相微萃取对汗液基质中芳香胺具有很好的富集效果,与毛细管电泳联用实现了复杂基质中芳香胺的测定.

关键词 液相微萃取, 芳香胺, 偶氮染料, 毛细管电泳.

研究发现,偶氮染料在还原性组分存在条件下,受到光辐射可发生光致还原反应,产生致癌芳香胺^[1-2]. 这一问题严重影响了偶氮染料的使用安全性,偶氮染料在使用过程中,人体汗液和光辐照的协同作用造成的褪色问题已引起了广泛的关注,欧盟已规定禁止使用可降解产生 22 种致癌芳香胺的偶氮染料^[3]. 目前对偶氮染料降解产生芳香胺的研究和分析多是采用还原剂连二亚硫酸钠还原^[4],这与人体汗液成分完全不同,研究人体汗液环境下的光辐照降解偶氮染料的历程和产物,可为纺织品使用过程中产生致癌芳香胺分析提供科学的研究方法和数据.

目前致癌芳香胺的分析测定以液相色谱^[5-7]应用较多,毛细管电泳(CE)测定亦有报道^[6-7]. 由于偶氮染料降解产生的中间产物含量很低,且基质复杂,一般不能直接测定,需要对样品进行前处理. 纤维膜液相微萃取集中了液-液萃取和固相微萃取的优点,具有分离效果好、富集倍数高、装置简单和溶剂用量极低等优点,已广泛用于复杂样品的前处理^[5,8].

本文选取偶氮染料还原降解产物中有代表性的苯胺、邻甲苯胺、对氯苯胺和对硝基苯胺为目标化合物,对汗液基质中 4 种致癌芳香胺的纤维膜三相液相微萃取进行研究,并采用毛细管电泳对萃取接收相进行直接测定. 在此基础上,分别对偶氮染料活性艳红 X-3B 和分散红 S-R 的汗液条件下光致还原降解样品中的苯胺和对硝基苯胺进行了分析测定.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

毛细管电泳仪(P/ACETM MDQ 美国贝克曼公司);石英毛细管($75 \mu\text{m} \times 60 \text{ cm}$ 河北永年锐沅色谱器件有限公司);UV-1201 型紫外-可见分光光度计(北京瑞利分析仪器有限公司);聚丙烯中空纤维膜(内径 $600 \mu\text{m}$,壁厚 $200 \mu\text{m}$,孔径 $0.2 \mu\text{m}$,天津膜天膜有限公司).

苯胺、邻甲苯胺、对氯苯胺、对硝基苯胺为优级纯,由上海晶纯试剂有限公司出品,所用其它试剂均

2010 年 8 月 4 日收稿.

^{*} 湖北省自然科学基金(2007ABA129)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: echohyli@163.com

为分析纯,由上海国药集团出品.

1.2 溶液配制

标准人工汗液 按照美国化学家与染色家协会(AATCC)规定的人工汗液配比^[4].

芳香胺母液 称取一定量的芳香胺加水溶解,定容,配制浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的芳香胺溶液.

芳香胺汗液溶液 取一定量的芳香胺母液和 AATCC 标准人工汗液组分,配成所需浓度的芳香胺汗液溶液进行 CE 测定和纤维膜液相微萃取.

模拟反应液 分别称取一定量的偶氮染料活性艳红 X-3B 和分散红 S-R,溶于人工汗液中,配制浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟反应液.

1.3 毛细管电泳分析

检测波长为 194 nm 或 380 nm, PDA 检测器. 分离电压为 25 kV, 进样压力 13.79 kPa, 进样时间为 5 s. 两次进样之间在 13.79 kPa 的压力下,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液冲洗 2 min, 蒸馏水冲洗 2 min, 缓冲溶液冲洗 2 min. 缓冲溶液为 $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三羟甲基氨基甲烷溶液,用浓磷酸调至 $\text{pH} = 3$.

1.4 实验方法

HF-LLLME 的萃取原理是将样品相中的待测物首先萃取到纤维膜壁孔的有机相中,然后该待测物再被反萃取到膜内的接收相水溶液中. 实验中,截取 20—25 cm 的聚丙烯中空纤维膜小段,丙酮清洗,正辛醇中浸泡,使纤维膜壁孔注满正辛醇溶剂,蒸馏水冲洗两次. 将接收相盐酸注入纤维膜管中,按图 1 连接装置,以一定的搅拌速度萃取一段时间,取接收相,直接进样 CE 测定.

按 1.2 所述配置活性艳红 X-3B、分散红 S-R 模拟反应液,125 W 紫外灯辐照 60 min. 取降解样进行 HF-LLLME-CE 测定.

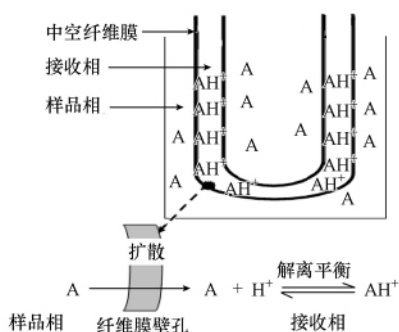


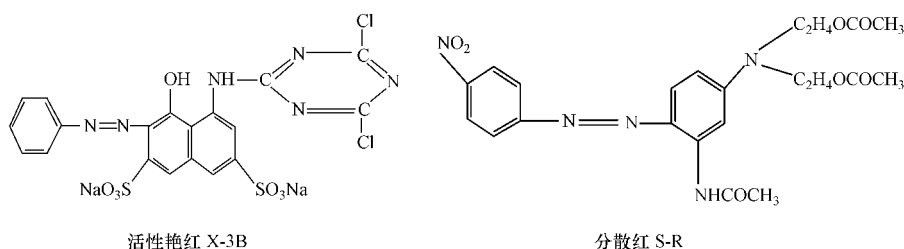
图 1 中空纤维膜三相液相微萃取装置

Fig. 1 Schematic of the dynamic LLLME device

2 结果与讨论

2.1 汗液中偶氮染料的光致降解反应

人工汗液中偶氮染料光降解实验,活性艳红 X-3B 和分散红 S-R 模拟反应液的脱色率分别为 35.1% 和 18.1%,脱色效果明显. 在汗液基质中,偶氮染料发生光致还原降解反应,染料分子中的偶氮键($-\text{N}=\text{N}-$)首先被还原,分子中大的共轭体系被破坏而导致染料脱色^[4]. 根据活性艳红 X-3B 和分散红 S-R 的分子结构,汗液基质中活性艳红 X-3B 的光致还原降解脱色的同时应有苯胺产生,而分散红 S-R 在光致还原降解脱色的同时应有对硝基苯胺产生.



2.2 芳香胺的三相液相微萃取条件选择

按 1.2 所述配制含 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯胺的芳香胺汗液溶液为样品,按 1.4 所述进行萃取. 考察样品相盐效应、样品相 pH、接收相 pH 和萃取时间 4 个影响因素对萃取效果的影响.

2.2.1 样品相盐效应的影响

样品相中分别加入 $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $150\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $200\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $250\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 进行萃取实验. 结果见图 2,对同种物质而言,峰面积的大小直接反应其含量的多少. 样品相 NaCl 浓度为 $200\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,萃取效果最好. 这是因为样品相的盐浓度对芳香胺的溶解影响较大,增加样品相盐浓度,一方面可以增加离子强度,使苯胺的溶解度减小,从而有利于苯胺从样品水相中被萃取到纤维膜的有机相中;而另一方面,离子强度过大又会导致苯胺解离,造成其溶解度增加,不利于有机相的萃取.

2.2.2 样品相 pH 的影响

样品相的 pH 直接影响芳香胺分子的存在方式,进而影响萃取效果. 芳香胺在碱性条件下以分子形式存在更易被有机相萃取. 用 NaOH 溶液调节样品相(原样 pH 5.64)的 pH 值为 8.00、9.00、10.00、11.00,进行液相微萃取. 结果如图 3 所示,在 pH 值为 9.00 时萃取效果最好. 这是因为在低 pH 值时,苯胺以离子形式存在,不利于有机相的萃取;而 pH 值太高,又会使有机相正辛醇离子化,导致有机相流失,从而影响萃取效果.

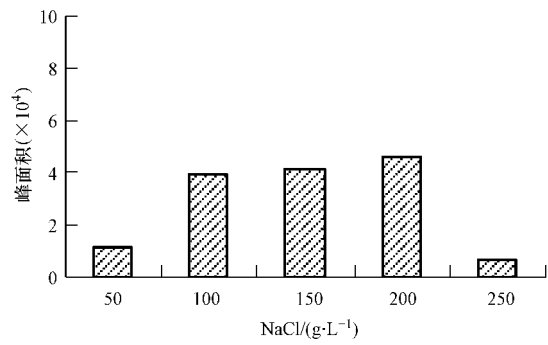


图 2 样品相盐浓度对萃取效果的影响

Fig.2 Effect of NaCl concentration on sample extraction efficiency

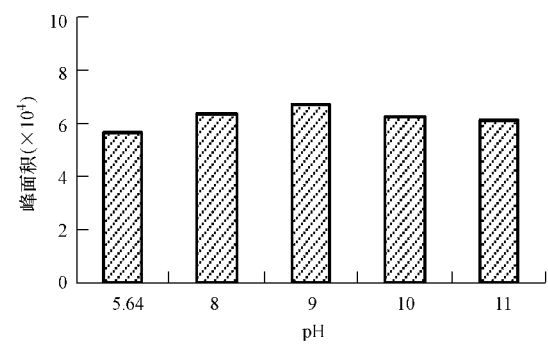


图 3 样品相 pH 对苯胺萃取效果的影响

Fig.3 Effect of pH on sample extraction efficiency

2.2.3 接收相 pH 的影响

与样品相相同,接收相的 pH 直接影响目标化合物的反萃取. 实验中,考察了接收相 pH 值在 0.5、1.0、2.0、3.0 时的萃取效果. 结果如图 4 所示. 接收相 pH 为 1.0 时萃取效果最好. 这是因为被萃取物质苯胺在低 pH 的接收相中可完全离子化,有利于其从有机相中被反萃取到接收相的水溶液中. 但是,过低的 pH 会影响聚丙烯中空纤维膜的稳定性,使萃取效果变差.

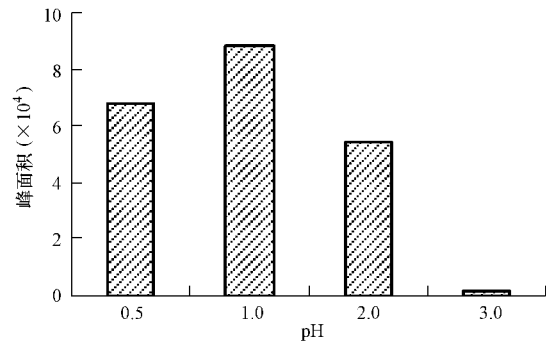


图 4 接收相 pH 对苯胺萃取效果的影响

Fig.4 Effect of receiving phase pH on sample extraction efficiency

2.2.4 萃取时间的影响

实验考察了萃取时间为 20、30、40、50、60、70 min 时苯胺的萃取效果. 实验结果如图 5 所示,60 min

时苯胺的萃取效果最佳. 萃取实质上是动态的传质过程, 萃取时间太短不能使萃取反应达到平衡, 但随着萃取时间过长, 也造成有机溶剂的溶解与挥发, 以及纤维膜的损坏, 对萃取造成不利影响.

2.3 混合芳香胺的 CE 分析

2.3.1 混合芳香胺汗液溶液的 CE 分析

在 1.3.2 所述 CE 条件下, 测得含 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺、邻甲苯胺、对氯苯胺、对硝基苯胺的标准混合芳香胺汗液溶液的 CE 图谱见图 6(a), 从电泳图来看, 在 20 min 内 4 种芳香胺化合物得到了较好的分离, 出峰时间顺序为苯胺、邻甲苯胺、对氯苯胺和对硝基苯胺.

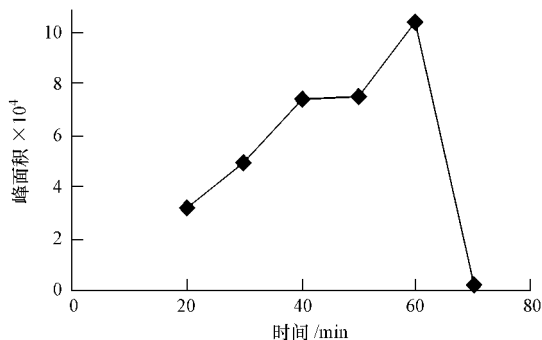


图 5 萃取时间对苯胺萃取效果的影响

Fig.5 Effect of extraction time on sample extraction efficiency

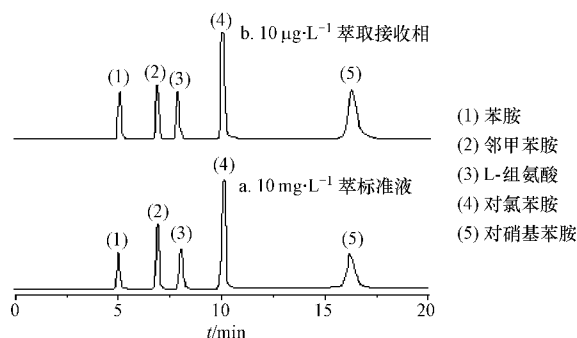


图 6 混合芳香胺 CE 图

Fig.6 CE spectrum of aromatic amines

2.3.2 萃取相的混合芳香胺 CE 分析

选取含 $10 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯胺、邻甲苯胺、对氯苯胺、对硝基苯胺的芳香胺汗液溶液为样品, 按 1.4 所述, 以正辛醇为有机相, 样品相 NaCl 浓度为 $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 在样品相 pH = 9, 接收相 pH = 1 的条件下, 萃取 60 min 后, 将接收相直接进行 CE 测定, 其 CE 图谱见图 6(b), 由图 6(b) 可见, HF-LLLME 对汗液基质中的芳香胺混合样的萃取效果理想, 实现了 HF-LLLME-CE 对汗液基质中低浓度芳香胺的分析. 图 6 中峰 (3) 为汗液基质中的 L-组氨酸, 其不干扰芳香胺的测定.

2.4 分析方法评价

按 1.2 所述, 配置浓度为 $1 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $15 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $20 \text{ μg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的芳香胺汗液溶液, 按照最佳萃取条件和 CE 条件进行分析测定. 4 种芳香胺的检出限 ($S/N = 3$)、富集倍数、相关系数和 RSD ($n = 3$) 如表 1 所示. 表 1 显示 4 种芳香胺的富集倍数在 410—1250 之间, RSD 在 4.67%—10.81% 之间.

表 1 芳香胺的 HF-LLLME-CE 分析数据

Table 1 The results of aromatic amines detection by HF-LLLME-CE

芳香胺	检出限/($\text{μg} \cdot \text{L}^{-1}$)	富集倍数	相关系数	RSD/%
苯胺	4	680	0.9987	4.67
邻甲苯胺	2	1250	0.9964	6.84
对氯苯胺	1	840	0.9982	5.03
对硝基苯胺	10	410	0.9927	10.81

2.5 偶氮染料降解过程中芳香胺的分析

按 1.4 所述对活性艳红 X-3B、分散红 S-R 降解后取样, 进行三相纤维膜液相微萃取, 萃取相直接进行毛细管电泳分析. 活性艳红 X-3B 和分散红 S-R 降解样的 HF-LPME-CE 分别检测到苯胺和对硝基苯胺, 这与文献报道^[9]的理论分析结果一致. 图 7 和图 8 分别为活性艳红 X-3B 和分散红 S-R 光汗协同降解样品的 CE 分析图.

图 7 中(a) 为活性艳红 X-3B 降解样未经萃取直接测定的 CE 图, 对照图 6, 降解样直接测定时, 降解产生的苯胺未检出, 其在 7.92 min 吸收峰为汗液中 L-组氨酸的吸收峰. 图 7(b) 为降解样 HF-LLLME 萃取接收相 CE 测定图. 对照图 6 可知, 5.01 min 吸收峰为苯胺吸收峰, 应用 HF-LLLME 样品前处理和 CE

联用,成功地实现了活性艳红 X-3B 光汗协同降解产生的苯胺的测定.

由于分散染料中加有大量的分散剂,其干扰 CE 在 194 nm 的测定,故分散红 S-R 降解样的检测波长选用 380 nm. 由图 8 可知,降解样直接测定(b)中未检出对硝基苯胺,降解样 HF-LLLME 萃取后接收相 CE 测定(c)中,16.37 min 吸收峰为对硝基苯胺吸收峰. 采用 HF-LLLME 和 CE 联用,亦成功地实现了分散红 S-R 光汗协同降解产生的对硝基苯胺的测定. 最后,在活性艳红 X-3B 和分散红 S-R 降解样中分别进行苯胺和对硝基苯胺加标回收率实验($n=3$),测定结果见表 2,加标回收率分别为 90.8%—93.0% 和 97.8%—115.0% .

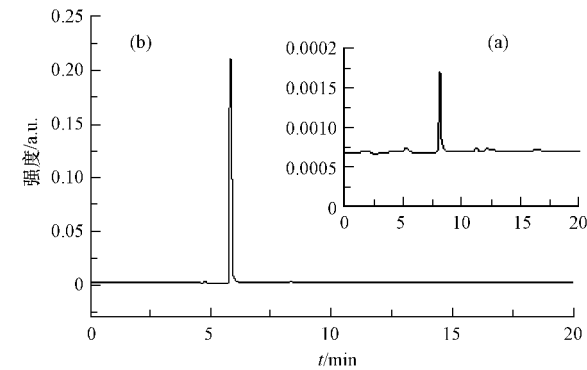


图 7 活性艳红 X-3B 光汗协同降解样 CE 图
(a) 活性艳红 X-3B 降解样未经萃取直接测定 CE 图;
(b) 降解样 HF-LLLME 萃取接收相测定 CE 图;
CE 检测波长 194 nm

Fig.7 CE spectrum of degradative sample of brilliant X-3B in perspiration solution after photocatalysis

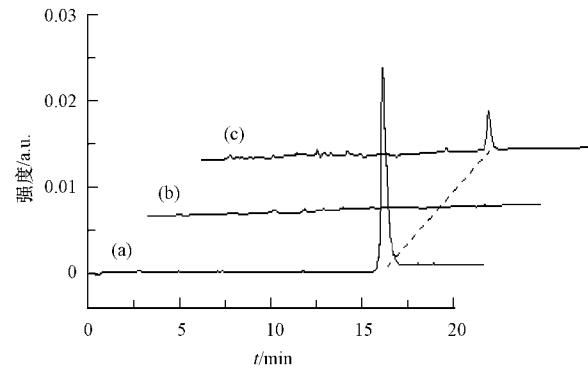


图 8 分散红 S-R 光汗协同降解样 CE 图
(a) 10 mg·L⁻¹ 对硝基苯胺标样 CE 图;
(b) 降解样未经萃取直接测定 CE 图; (c) 降解样 HF-LLLME 萃取接收相测定 CE 图; 检测波长 380 nm

Fig.8 CE spectrum of degradative sample of disperse red S-R in perspiration solution after photocatalysis

表 2 汗液基质下染料降解产生的芳香胺的测定结果

Table 2 Determination of aromatic amines in degraded dyes simulated by photolysis in perspiration

样品	加标浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	实测浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率/%
活性艳红 X-3B	10	17.67—18.10	90.8—93.0
分散红 S-R	10	11.95—13.14	97.8—115.0

3 结论

在汗液基质中,偶氮染料发生光致还原降解反应可使染料脱色,并生成相应的芳香胺. 采用纤维膜三相液相微萃取技术对汗液基质中 4 种典型致癌芳香胺进行了萃取,并获得较高的富集倍数. 实现了实际偶氮染料光汗协同降解产生的苯胺和对硝基苯胺的液相微萃取及其萃取相的毛细管电泳直接测定.

参 考 文 献

[1] 庄德华,陈春宇,张栗源. 染料在光照时发生的化学反应及褪色产物 [J]. 染料与染色, 2007, 44 (5): 33-37
[2] 李海燕,熊重铎. 偶氮染料的光汗协同降解及其生成芳香胺的测定 [J]. 安全与环境学报, 2010, 10(1): 34-37
[3] 丁健桦,何海霞,林海禄,等. 离子液体-液相微萃取-高效液相色谱法测定纺织品中芳香胺 [J]. 分析化学研究报告, 2008, 36 (12): 1662-1666
[4] Nogueroles-Cal R, López-Vilarinho J M, Fernández-Martínez G, et al. High-performance liquid chromatography analysis of ten dyes for control of safety of commercial articles [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1179: 152-160
[5] Zhu L Y, Tay C B, Lee H K. Liquid-liquid-liquid microextraction of aromatic amines from water samples combined with high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 96(3): 231-237
[6] Alessandra B, Sergey A P, Anthony P F T, et al. Repartition effect of aromatic polyaniline coatings on the separation of bioactive peptides in capillary electrophoresis [J]. Electrophoresis, 2002, (23): 203-208

- [7] Ye S Q, Huang F. Separation of carcinogenic aromatic amines in the dyestuff plant waste water treatment [J]. Desalination, 2007, 206: 78-85
- [8] Hou L, Lee H K. Dynamic three-phase microextraction as a sample preparation technique prior to capillary electrophoresis [J]. Anal Chem, 2003, 75: 2784-2789

APPLICATION OF HOLLOW FIBER MEMBRANE/LIQUID-PHASE MICROEXTRACTION FOR THE DETERMINATION OF AROMATIC AMINES GENERATED FROM AZO DYES

LI Haiyan DAI Xibin

(Engineering Research Center of Clean Production of Textile Dyeing & Printing Ministry of Education of
Wuhan Textile University, Wuhan, 430073, China)

ABSTRACT

A simple and rapid three phase (liquid-liquid-liquid) micro extraction method (LLLME) using hollow fibre membrane (HF) was employed before capillary electrophoresis (CE) analysis. For the pretreatment of aromatic amines which are generated from azo dyes in perspiration matrix by photo-catalysis, aniline, *o*-toluidine, 4-chloroaniline, 4-nitroaniline as model compounds were extracted from simulative solution of perspiration. Under the optimized conditions, using octanol as organic phase, pH 9 and 200 g·L⁻¹ ion concentration in the donor phase, pH 1 for the receiving phase and 60 min extraction time, enrichment factors ranging from 410 to 1250 were obtained for the four aromatic amines. The receiving phase was analyzed by CE directly. The absorption of aromatic amines had good linear relation with the concentration of aromatic amines in the range of 10—100 μg·L⁻¹ at the given CE condition. The real sample, aromatic amines generated from brilliant X-3B and disperse red S-R in perspiration by photo catalysis, were also successfully detected. The recoveries of aromatic amines generated from brilliant X-3B and disperse red S-R were 90.8%—93.0% and 97.8%—115.0% separately. This HF-LLLME method demonstrates good separation and enrichment of aromatic amines in perspiration matrix, HF-LLLME in conjunction with CE can quantitatively determine of aromatic amines in complex matrix.

Keywords: liquid phase microextraction, aromatic amine, azo dye, capillary electrophoresis.