

纺织品中有机氯化化合物的离子色谱检测

魏青¹, 邢耀宇², 梁必超¹, 郑娟³, 王建平³, 王建庆¹

- (1. 东华大学 国家染整工程技术研究中心, 上海 201620;
2. 上海舜宇恒平科学仪器有限公司, 上海 200233;
3. 上海天祥质量技术服务有限公司, 上海 200233)

摘要:比较氧弹瓶燃烧和管式炉燃烧裂解两种方法对PCP的氧化裂解效果, 得出氧弹瓶燃烧法回收率高于管式炉燃烧裂解法; 随后采用氧弹瓶燃烧-离子色谱法对PCP进行检测, 得出在样品加标浓度为50~1 000 $\mu\text{g/L}$ 时, 样品的回收率为71%~108%。不同加标浓度的重复性和重现性试验表明, 方法的相对标准偏差RSD为3.92%~13.94%, 证明该方法具有可靠性。对纺织品中的五氯苯和四氯邻二甲苯用同样方法进行检测, 在加标浓度为100~1 000 $\mu\text{g/L}$ 时, 样品的回收率为82%~102%, 说明氧化裂解-离子色谱检测方法适用于不同的有机氯化化合物, 具有普遍适用性。

关键词: 纺织品; 有机氯化化合物; 氧弹燃烧; 管式炉燃烧; 离子色谱; 检测方法

中图分类号: TS 197

文献标志码: B

文章编号: 1000-4033(2015)09-0066-05

Determination of Organic Chlorine Compounds in Textiles by Ion Chromatography Method

Wei Qing¹, Xing Yaoyu², Liang Bichao¹, Zheng Juan³, Wang Jianping³, Wang Jianqing¹

- (1. National Engineering Technology Research Center for Dyeing and Finishing of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China;
2. Shunyu Hengping Scientific Instrument Co., Ltd., Shanghai 200233, China;
3. Shanghai Intertek Testing Services Co., Ltd., Shanghai 200233, China)

Abstract: Compared with tube furnace combustion pyrolysis method, the oxygen bomb combustion method has higher recovery rate which is more appropriate to degrade organochlorine compounds. Accordingly oxygen bomb combustion-ion chromatography is chosen to determine the content of PCP in textiles. The results show that within the concentration range of 50~1 000 $\mu\text{g/L}$, the recovery rate of spiked substance is between 71% and 108%. Under different spiked substance' concentration, the relative standard deviation is between 3.92%~13.94%, which suggests that this method is reliable. Oxygen bomb combustion-ion chromatography is used to determine the content of pentachlorophenyl and tetrachloro-o-xylene. Within the concentration range of 100~1 000 $\mu\text{g/L}$, the recovery rate of spiked substance is between 82% and 102%, which is suitable for various organochlorine compounds.

Key words: Textiles; Organic Chlorine Compounds; Oxygen Bomb Combustion; Tube Furnace Combustion; Ion Chromatography; Quantitative Method

在纺织服装业中, 由于有机氯化物能使织物获得较理想的使用性能, 因此其应用较为普遍, 例

如五氯苯酚(PCP)、四氯邻二甲苯、五氯苯、四溴双酚 A、六溴环十二烷等有机氯化化合物在纺织品印染

加工中常被用作防腐剂、抗菌剂、染色载体及阻燃剂等。由于有机氯化物存在着毒性及降解性差等

作者简介: 魏青(1991—), 女, 硕士研究生。主要从事纺织品生态检测方面的研究。

通讯作者: 王建庆(1956—), 男, 研究员。Email: jqwang@dhu.edu.cn。

问题,人们开始关注它带来的危害。欧美及日本等发达国家都对纺织品中有机卤化化合物的使用制定了严格的标准,如 Oeko-Tex Standard 100 中对有机卤化合物在纺织品服装上的含量做了严格限定。

有机氯化化合物是有机卤化合物中的一类物质,在纺织品印染加工过程中使用广泛。有机氯化化合物的检测方法主要有微库仑法、气相色谱法和离子色谱法等。微库仑法是将有机氯化化合物经无机化处理形成氯离子后进行检测,该方法虽操作简便,但结果的准确度相对较低^[1]。气相色谱法检测的精确性和准确性较高,应用较多,目前我国的国家标准多采用气相色谱或气相色谱-质谱联用技术作为检测手段,如 GB/T 20384—2006《纺织品 氯化苯和氯化甲苯残留量的测定》、GB/T 20387—2006《纺织品 多氯联苯的测定》、GB/T 18414.1—2006《纺织品 含氯苯酚的测定 第1部分:气相色谱-质谱法》、GB/T 18414.2—2006《纺织品 含氯苯酚的测定 第2部分:气相色谱法》、GB/T 18412.2—2006《纺织品 农药残留量的测定 第2部分:有机氯农药》等。然而气相色谱检测对不同种类的有机氯化化合物采用的萃取剂和提取方法各不相同,对部分沸点较高的物质还须进行衍生化前处理等,使得该方法存在步骤繁琐、耗时长、误差大、重现性差、检测成本高等缺陷。随着纺织品多功能整理技术的发展,纺织品中同时存在多种有机氯化化合物的情况增多,单纯检测一种或一类含氯物质的方法已经不能满足需求,找到一种能够检测纺织品中多种有机氯物质总含量(TOCl)的方法,评估其对环境对人体造成负面影响的可能性,从而对纺织品中的有机氯类物质进

行有效控制,具有重要的指导意义。

离子色谱法通过将有机卤化合物无机化,使之成为简单的无机卤离子,再用离子色谱检测卤元素的含量,其检测精度可以达到 $\mu\text{g/kg}$ 等级,是一种精确、快捷、高效的检测方法^[2-4],且适用于所有有机质纤维。本文采用离子色谱法对纺织品中总有机氯化化合物的含量进行检测研究,以期找到一种简便实用的检测方法。

1 试验部分

1.1 试验材料与试剂

经、纬纱线密度均为 42.4 tex (23.6 Nm)、克质量为 120 g/m² 的全棉府绸(上海王港华伦印染有限公司)。

无水乙醇(色谱纯)、五氯苯酚(标准品)、四氯邻二甲苯(标准品)、五氯苯(标准品)、丙酮(色谱纯)[默克化工技术(上海)有限公司];氯化钠(美国哈希公司);碳酸钠、碳酸氢钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);Mill-Q 超纯水(电阻率 18 M Ω ·cm,美国密理博公司)。

1.2 试验仪器

LRY 型氧弹燃烧瓶(鹤壁市鑫泰高科仪器制造有限公司);SRS10 型管式电阻炉(上海亚丰炉业有限公司);E180H 型超声波水浴仪(德国艾玛公司);ICS-1000 型超纯水系统(美国密理博公司);ICS-1000 型离子色谱仪(美国戴安公司);AS-DV 型 IC 自动进样器[赛默飞世尔科技(中国)有限公司];移液枪,50、100、1 000、5 000 μL (德国艾本德公司)。

1.3 纺织品的预处理

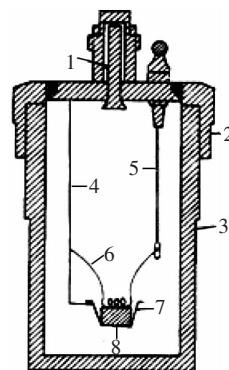
将待测布样剪成 5 mm×5 mm 的碎片,放入 250 mL 具塞锥形瓶中,加入适量超纯水使样品与液体质量比为 1:10,盖上瓶塞,于超声

波水浴中,常温条件下超声清洗 20 min。取出布样,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干,并将干燥完成的样品装入密封袋中保存,备用。

1.4 有机氯裂解方法

1.4.1 氧弹瓶燃烧法

氧弹瓶的结构如图 1 所示。



1.出气管道;2.弹盖;3.弹体;4.电极;5.进气管兼作电极;6.引燃铁丝;7.金属小皿;8.样品片。

图 1 氧弹瓶结构示意图

a. 氧弹瓶清洗

用高纯水冲洗氧弹瓶后置于超声波水浴清洗 10 min,重复高纯水冲洗和超声波清洗的步骤各 1 次,最后再用高纯水冲洗。清洗完成后加入 20 mL 超纯水(或一定浓度的稀碱溶液)作为吸收液,去除氧弹瓶盖及点火电极上的残留水分,并用 Whatman 滤纸拭干电极表面。

b. 氧弹燃烧

分别向洗净拭干的燃烧池内加入 0.2 mL 乙醇、0.2 g 待测样品和 0.3 g 高纯水,将其放到氧弹瓶上的固定基座中,拧紧氧弹瓶盖;向瓶内反复充氧 3 次以排空氧弹瓶内的空气,最后充氧至氧弹瓶中保持氧气压力为 2.5 MPa 左右。连接电极并点火,使有机氯化化合物在短时间内迅速爆燃并完全氧化成无机氯离子。

c. 收集无机氯离子吸收液

将上述氧弹瓶放到冷却水中静置 20 min,使无机氯离子充分被

水溶解吸收,用 15~25 mL 超纯水
分 3~4 次冲洗氧弹瓶内壁,收集吸
收液及洗涤液,用超纯水定容至
100 mL,备用。

1.4.2 管式炉燃烧裂解法

管式炉燃烧裂解装置的结构
示意图如图 2 所示。用石英管作为
样品燃烧室,在石英管两端分别接
有气体输入和尾气输出管阀,导入
的气体可以是氮气、氧气或空气,
有机氯燃烧后的尾气导入到图 2
中的多级气体吸收瓶中,被瓶中的
吸收液吸收收集,不溶性气体则经
管道另行排放,吸收液可以是纯水
或碱性溶液。操作时,在石英舟内
加入适量样品,迅速将石英舟推入
石英管中部的高温区,样品在管式
炉石英管中裂解气化,进入气体吸
收装置被吸收液吸收。收集吸收
液,定容,备用。

1.5 纺织品加标回收

1.5.1 样品的加标及燃烧裂解

精确称取经 1.3 处理的纺织品
试样(氧弹燃烧法 0.2 g,管式炉裂
解法 2.0~3.0 g,精确至 0.000 1 g),
向其上滴加 0.5 mL 不同浓度的有
机氯化合物溶液,将待测试样分别
按 1.4.1 和 1.4.2 规定的方法进行
燃烧裂解处理,收集裂解物的吸收
液,准备进行离子色谱检测。每个
试样平行检测 5 次,测定结果取算
术平均值。同时进行空白试验。

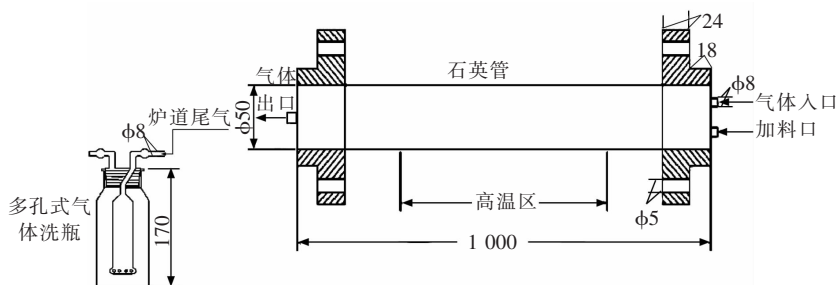
1.5.2 加标回收率的计算

在不同的加标浓度下,对两种
方法的回收率进行测试。每种添加
水平平行进行 5 次试验。

回收率 $R(\%)$ 即按规定方法测
得的样品组分浓度(mg/L 或 mg/kg)
与添加样品组分浓度(mg/L 或 mg/kg)
的比率。计算时,待测组分的实测
值要减去方法的空白值。

1.6 待检物中氯含量的换算

离子色谱法检测得到的是氯



注:图中数据单位均为 mm。

图 2 管式炉燃烧裂解装置的结构示意图

离子含量,与待测有机氯化合物含
量的表述并不对应,因此根据待测
有机氯化合物结构中氯元素的比例
换算成一定浓度下的总有机氯含量
(TOCl,以氯计),以便于测试过程
中进行比较和判断,计算方法如式
(1)所示。

$$C_{\text{TOCl}} = C_{\text{标样}} \times W_{\text{Cl}} \quad (1)$$

式中: C_{TOCl} 为有机氯标准品中的总
有机氯含量(TOCl),mg/kg 或 mg/L;
 $C_{\text{标样}}$ 为标准品的浓度,mg/kg 或 mg/L;
 W_{Cl} 为标样分子结构中氯元素的质量
百分数,%。

本试验中所用五氯苯酚、五氯苯
和四氯邻二甲苯的氯元素的质量百
分率(W_{Cl})分别为 66.67%、70.86%
和 58.10%。

1.7 离子色谱检测条件

离子色谱检测仪型号

ICS1000

抑制器 型号

AsRs300

规格

4 mm

ECD 检测器型号

Dionex DS6 热导检测器

色谱柱 型号

AS22

规格 4 mm×230 mm

(内径×柱长)

保护柱 型号

AG22

规格 4 mm×50 mm

(内径×柱长)

气路

N₂

压力

30~40 kPa

色谱泵压力

1 460 psi

色谱柱工作温度

30 ℃

流动相

4.8 mmol/L Na₂CO₃ 与 1.0 mmol/L
NaHCO₃ 混合溶液

流速

1.2 mL/min

进样量

20 μL

1.8 离子色谱的定性和定量分析

根据离子色谱出峰时间进行
定性分析,根据峰高或峰面积大小
进行定量分析,外标法定量。

1.9 方法的重复性及重现性

方法的重复性是指对同一样
品在相同条件下连续检测 5~10 次。
方法的重现性是指独立配制 5~10
个相同浓度的样品,分别计算多次
测试结果的相对标准偏差(RSD)。
本文通过试验结果的离散性来判
断试验方法的重复性和重现性。

2 试验结果与讨论

2.1 离子色谱定性条件

配制 500 μg/L 的氯化物标准
品溶液(氯离子浓度均为 500 μg/L),
按 1.7 规定的离子色谱检测条件进行
检测,得氯离子色谱图如图 3 所示。

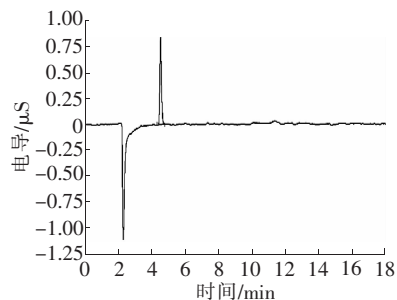


图 3 氯离子色谱图

离子色谱通过出峰时间进行
定性分析,由图 3 可知,4.511 min
处为氯离子的出峰时间,可作为氯

离子的定性判别依据。

2.2 氯离子色谱的定量判定

分别对浓度为 100、200、500、1 000、2 000 $\mu\text{g/L}$ 的氯离子标准溶液,按 1.7 规定的离子色谱检测条件检测,得氯离子色谱标准工作曲线(见图 4),作为定量分析的依据。

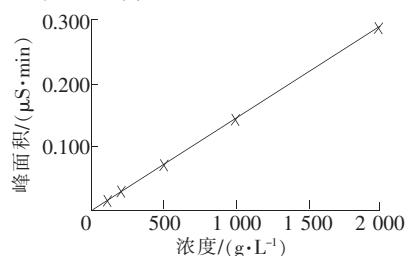


图 4 不同浓度氯离子的标准工作曲线

不同浓度氯离子标准工作曲线的 RSD 值是 1.002 22%,相关系数为 99.990 2%,由此可以看出,氯离子浓度在 100~2 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内时有良好的线性相关性。

2.3 不同氧化裂解方法的加标回收率比较

2.3.1 氧弹燃烧法

用五氯苯酚标准储备液分别配制浓度为 50、100、250、500 和 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液,按 1.5.1 和 1.4.1 规定的方法加标并进行燃烧裂解处理,用离子色谱法检测样品的加标回收率,取 5 次试验的平均值,如表 1 所示。

试验结果表明,在样品浓度为 50~1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内,样品的加标回收率为 70%~90%,符合检测要求。在低于 100 $\mu\text{g/L}$ 的低浓度范围内,样品的加标回收率及数据的稳定性低于高浓度样品。

2.3.2 管式炉裂解法

用与 2.3.1 相同的方法加标制样,按 1.4.2 规定的燃烧方法进行样品的裂解,用离子色谱法检测样品的加标回收率,取 5 次试验的平均值。样品裂解过程中,分别采用超纯水、碳酸钠和硼砂作为吸收液,结果如表 2 所示。

表 1 纺织品中五氯苯酚的加标回收率——氧弹燃烧法

加标浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1# 检测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	2# 检测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3# 检测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	4# 检测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5# 检测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均加标 回收率/%
50	36.76	55.76	28.76	25.76	43.76	76.32
100	59.76	87.76	57.76	78.76	73.76	71.56
250	213.76	234.76	228.76	203.76	216.76	87.82
500	385.76	475.76	481.76	469.76	449.76	90.51
1 000	973.76	849.76	837.76	900.76	939.76	90.04

表 2 纺织品中五氯苯酚的加标回收率——管式炉裂解法

加标浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	超纯水吸收液		碳酸钠吸收液		硼砂吸收液	
	检测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收 率/%	检测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收 率/%	检测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收 率/%
10	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	24.0	48.0
100	35.2	35.2	—	—	68.0	68.0
200	7.2	3.6	10.0	5.0	206.0	103.0
400	19.2	4.8	25.0	6.3	236.0	59.0

从表 2 可以看出,采用管式炉对五氯苯酚进行裂解处理的结果并不理想,超纯水和碳酸钠两种裂解尾气吸收液所得样品的氯离子加标回收率很低,且加标浓度低于 200 $\mu\text{g/L}$ 时,无法检出氯离子;硼砂吸收液的加标回收率相对较高,其最低检出浓度为 50 $\mu\text{g/L}$,但检测结果极不稳定,无法满足离子色谱的检测要求。究其原因可能包括样品裂解不完全导致裂解尾气无法为吸收液所吸收,或者存在燃烧室管壁对裂解尾气的吸附干扰等,因此,该方法对于有机氯化物裂解的适用性尚待进一步考察。

两种燃烧裂解方法相比较,氧弹燃烧法耗时短、回收率高、检测结果相对稳定,符合离子色谱检测的要求,后续试验采用氧弹燃烧法进行。

2.4 测试方法评价

2.4.1 方法重复性

以 PCP 为标准品,采用氧弹燃烧法进行样品无机化裂解,选择 100、500、1 000 $\mu\text{g/L}$ 3 种不同的浓度,按照 1.9 规定的方法对总有机

氯化物含量检测方法的重复性进行测定,测试结果见表 3,其中 RSD 分别为 13.94%、5.85%、5.55%。

表 3 PCP 加标回收率重复性测试结果

加标浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	实测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收 率/%
100	95.8	95.80
	86.9	86.90
	99.6	99.60
	109.4	109.40
	75.1	75.10
500	506.8	101.36
	462.2	92.44
	485.4	97.08
	539.8	107.90
	513.6	102.72
1 000	1 036.8	93.68
	1 027.4	102.74
	969.4	96.94
	1 019.8	101.98
	1 081.7	108.17

在 3 种不同的加标浓度条件下,回收率范围为 75%~109%,RSD 为 5.55%~13.94%,表明该方法有较好的重复性。

相对于 500 $\mu\text{g/L}$ 和 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的加标浓度,在加标浓度为 100

$\mu\text{g/L}$ 时, 测定结果的波动性较大, 原因在于检测低浓度样品时容易受到仪器本底空白值及环境因素的干扰, 但是其回收率及稳定性在可接受范围内。

2.4.2 方法重现性

以 PCP 为标准品, 采用氧弹燃烧法进行样品无机化裂解, 对 100、500、1 000 $\mu\text{g/L}$ 3 种不同浓度的加标样品, 按 1.9 规定的方法进行方法的重现性试验, 测试结果见表 4, 其中 RSD 分别为 10.43%、3.92%、4.83%。

表 4 PCP 加标回收率重现性测试结果

加标浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	实测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收 率/%
100	87.4	87.41
	88.1	88.15
	107.1	107.11
	89.9	89.94
	106.1	106.18
500	500.9	100.18
	480.5	96.10
	500.8	100.16
	489.7	97.94
	532.6	106.52
1 000	957.0	95.73
	991.7	99.17
	907.9	90.79
	903.6	90.36
	1 002.7	100.27

在 3 种不同的加标浓度条件下, 回收率范围为 87%~107%, RSD 在 10% 以下, 表明该方法有较好的重现性。加标浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 时的回收率波动性略高一些, 其主要原因是空白值的干扰, 但是其回收率及稳定性在可接受范围内。

2.5 纺织品中其他含氯有机物的检测

选取同一批、同一处理方法的纺织品, 将五氯苯和四氯邻二甲苯添加在织物上, 测试其裂解后的回收率, 以确定本方法对其他有机氯

表 5 纺织品中五氯苯和四氯邻二甲苯的检测结果

标准液及其浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	氯离子检测浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	样品回收率/%
五氯苯	100	89.96
	500	488.32
	1 000	1 011.20
四氯邻二甲苯	100	86.08
	500	490.92
	1 000	987.44

化合物检测的适用性, 结果见表 5。

表 5 可以看出, 在 100~1 000 $\mu\text{g/L}$ 的加标范围内, 五氯苯和四氯邻二甲苯的回收率为 86.08%~101.12%, 表明该方法对不同的有机氯化物均有较高的回收率, 因此本方法对于纺织品中 TOCl 的检测具普遍适用性。

3 结论

3.1 采用氧弹燃烧法对 PCP 进行的无机化裂解所得的回收率为 70% 以上, 而管式炉燃烧法所得回收率均较低且极不稳定, 对两种方法进行比较表明, 氧弹燃烧法更适用于有机氯化物的无机化裂解。

3.2 对 PCP 采用氧弹燃烧法裂解并进行离子色谱检测, 结果表明, 当试样的加标浓度范围为 50~1 000 $\mu\text{g/L}$ 时, 标准品的加标回收率在 71%~108%, 符合检测要求。对低、中、高不同浓度的 PCP 样品进行方法重复性和重现性试验, 检测结果的相对标准偏差 RSD 小于 14%,

表明该方法具有较高的可靠性。

3.3 采用氧弹燃烧-离子色谱法对五氯苯和四氯邻二甲苯进行检测, 在 100~1 000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内, 样品回收率为 86.08%~101.12%, 表明该方法对不同的有机氯化物均有较高的回收率, 因此本方法对于纺织品中总有机氯化物含量的检测具有较好的普遍适用性。

参考文献

- [1] 王昌明, 黎旭贵. 含氯漂白废水中有有机氯化物的测定[J]. 广西轻工业, 1997(3): 45-47.
- [2] 李清林, 韩卿. 纸浆漂白废水 AOX 含量的检测技术[J]. 湖南造纸, 2011(1): 43-45.
- [3] 胡雄星, 韩中豪, 刘娟, 等. 微库仑法测定固体样品中的可吸附有机卤化物[J]. 分析试验室, 2008, 27(7): 88-90.
- [4] 李为兵, 陈雪芳, 袁哲, 等. 饮用水氯胺辅助消毒的效果及有机卤化物含量变化[J]. 中国给水排水, 2011, 27(13): 5-7.

收稿日期 2015 年 6 月 9 日

《针织工业》以服务行业为己任,

传播、发表行业实用技术信息。

欢迎大家订阅!