

纺织品中芳香醇和脂肪醇释放量测定方法

卢志刚¹, 俞凌云², 毛欣¹, 吴孟茹²

(1.南京海关, 江苏 南京 210009;

2.成都海关, 四川 成都 610041)

摘要:为满足日益严格的纺织品绿色环保要求,文中建立了模拟室内环境下纺织品中芳香醇和脂肪醇释放量测定方法,对挥发性有机化合物检测方法中涉及的典型释放参数、热脱附与GC-MS参数、检出限、标准曲线、数据稳定等技术要点研究,建立了模拟室内环境释放舱释放-Air Toxic吸附管捕集-二级热脱附-GC-MS联用技术测试纺织品中芳香醇和脂肪醇挥发性有机化合物方法。结果表明,该方法的线性范围宽,检出限和测试结果的再现性符合纺织品中挥发性有机物测定的要求,可用于纺织品中芳香醇和脂肪醇释放量的测定。

关键词:纺织品;芳香醇;脂肪醇;环境释放舱;挥发性有机物;释放量;测定方法

中图分类号:TS 107

文献标志码:B

文章编号:1000-4033(2019)10-0067-05

Determination of Aromatic Alcohols and Aliphatic Alcohols Release in Textiles

Lu Zhigang¹, Yu Lingyun², Mao Xin¹, Wu Mengru²

(1.Nanjing Customs, Nanjing, Jiangsu 210009, China;

2.Chengdu Customs, Chengdu, Sichuan 610041, China)

Abstract:In order to meet the increasingly stringent requirements of environmental protection in textiles industry, in this paper, the method for the determination of aromatic alcohols and aliphatic alcohols in textiles under simulated indoor environment was established. The key technical points involved in the determination of volatile organic compounds, such as typical release parameters, thermal desorption and GC-MS parameters, detection limit, standard curve and data stability, were studied for the first time. A method for the determination of volatile organic compounds (VOCs) of aromatic alcohols and aliphatic alcohols in textiles by gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) coupled with a simulated indoor environment release chamber, an air Toxic adsorption tube trap and a secondary thermal desorption process was developed. The linear range of the method is wide, the detection limit and the reproducibility of the test results can meet the requirements of the determination of VOCs in textiles, which can be used to determine the amount of aromatic alcohols and aliphatic alcohols release in textiles.

Key words:Textiles; Aromatic Alcohols; Fatty Alcohols; Environmental Release Chamber; Volatile Organic Compounds; Emission; Test Method

随着世界经济的不断发展,可持续发展已经成为世界各国越来越重视的重大问题,而环境保护则是各国实施可持续发展战略的重

要组成部分。国际上的绿色消费潮流已经开始影响我国的纺织品服装出口,随着绿色、生态等观念逐渐被消费者广泛认同,对纺织品服

装的生态要求将迅速成为阻碍我国纺织品服装出口、扩大国际市场份额的主要障碍^[1-2]。

纺织品生产过程中芳香醇和

基金项目:质检公益性行业科研专项(200910013);质检总局科研项目(2016IK247)。

作者简介:卢志刚(1963—),男,研究员,硕士。主要从事材料有害物质检测工作。

脂肪醇的主要来源是从纺丝、纺纱、织布、印染至成品的各道加工工序生产过程中使用的各种助剂,使用助剂不仅能提高纺织品质量、改善加工效果,提高生产效率、简化工艺过程、降低生产成本,并赋予纺织品各种优异的应用性能,如柔软、防皱、防缩、防水、抗菌、抗静电、阻燃等,还可以改进染整工艺,起到节约能源和降低加工成本作用^[3-4]。目前全世界纺织助剂有近 100 个门类,生产近 1.6 万个品种,年产量约 410 万吨,这些助剂可能会释放芳香族、醇、酯、烷烃类、卤代烃以及醛、酮类化合物。释放到空气中的芳香醇和脂肪醇通过人体生物膜进入血液体系的途径有 3 种:呼吸道吸收、消化道吸收、皮肤吸收,主要为呼吸道吸收。对人体的影响主要有感官刺激,感觉干燥,刺激眼黏膜、鼻黏膜、呼吸道和皮肤等,使人产生头痛、乏力、昏昏欲睡和不舒服的感觉^[3]。

目前,对挥发性有机物测定方法研究比较多,主要有气相色谱-质谱联用法(GC-MS)与直接顶空进样或顶空-固相微萃取法(HS-SPME)相结合,可测定气态挥发性有机物(VOCs)的含量^[5-8]。HS-SPME-GC-MS 已应用于纺织品中

氯代烃干洗剂残留^[9]、VOC 单体^[10]、总芳香烃化合物和总 VOC 含量^[11]的测定,因固相微萃取表面涂层的稳定性因素,数据再现性不够理想。因此,开展模拟室内环境下纺织品中芳香醇和脂肪醇释放量测定方法研究,加强纺织产品检验能力,为我国纺织产业应对国外技术壁垒,增强自身产品质量水平提供有力的技术支撑。

1 试验

1.1 材料及仪器

仪器:ISQ TRACE GC ULTRA 气相色谱-质谱联用仪(配 MS 检测器、EI 源, Thermo Fisher 公司), DB-1 石英毛细管柱(60 m×0.25 mm×0.10 μm, Supelco 公司), Turbo Matrix ATD650 自动热脱附仪(样品管脱附温度 50~400 ℃, 脱附时间 1~999 min, 冷阱低温-30 ℃、高温 50~400 ℃, 升温速率 40 ℃/min, Perkinelmer 公司), VOC-250 释放舱(有效容积 250 L、试验运行温度 18~40 ℃、精度±0.5 ℃、湿度控制范围 40%~70%、精度±3.0%, 换气次数 0.2~2.0 次/h、精度±0.5%, 清洗最高温度为 220 ℃, 江苏出入境检验检疫局), Tenax TA 吸附管(内含 200 mg 60 或 80 目 Tenax TA、吸附范围 n-C₇~n-C₂₆, Air Toxic 吸

附管, 填料为 Carboxpack B 和 Carboxisieve S-III, Supelco 公司)。

试剂:10 种芳香醇和脂肪醇类单体标准试剂, 信息见表 1。

1.2 混合芳香醇和脂肪醇单体标准溶液的配制

100 mL 容量瓶中加入约 50 mL 色谱纯甲醇, 以减量法分别加入约 0.2 g 表 1 中目标化合物标准试剂, 定容至 100 mL 摇匀, 即得 2 000 ng/μL 标准混合溶液; 移取 25 mL, 2 000 ng/μL 混合标准溶液 50 mL 以甲醇定容至 100 mL 制得 500 ng/μL 标准混合溶液, 制得 100、20、5、1 ng/μL 标准混合溶液, 分别装于 2 mL 色谱瓶中, 密闭并置于冰箱中冷藏待用。

1.3 测试准备

1.3.1 释放舱调试

释放舱的工作原理见图 1: 适量待测试样品置于一定温度、一定的气体交换率释放舱中, 样品释放的芳香醇和脂肪醇与连续进入舱内洁净的空气混合后, 由释放舱混合空气排放口排出。释放舱排放的芳香醇和脂肪醇浓度取决于释放条件, 即释放舱的温度、湿度、空气交换率、产品负载率、测试时间(*t*)及释放舱的回收率和释放舱的芳香醇和脂肪醇背景。一定温度、湿

表 1 10 种芳香醇和脂肪醇类单体标准试剂

样品	化合物名称		化学物质登记号	分子式	特征碎片	丰度比	纯度/%
	中文名称	英文名称					
1	2-丙醇	2-Propanol	67-63-0	C ₃ H ₈ O	45, 43, 41	100, 14.2, 6.2	≥99.9
2	1-丙醇	1-Propanol	71-23-8	C ₃ H ₈ O	31, 42, 59	100, 13.5, 10.9	≥99.8
3	2-甲基-1-丙醇	2-Methyl-1-propanol	78-83-1	C ₄ H ₁₀ O	43, 41, 42	100, 76.8, 62.1	≥99.9
4	1-丁醇	1-Butanol	71-36-3	C ₄ H ₁₀ O	56, 31, 41	100, 98.1, 87.6	≥99.9
5	1-己醇	1-Hexanol	111-27-3	C ₆ H ₁₄ O	56, 43, 41	100, 83.1, 59.0	≥99.0
6	环己醇	Cyclohexanol	108-93-0	C ₆ H ₁₂ O	57, 82, 44	100, 45.5, 24.0	≥99.5
7	苯酚	Phenol	108-95-2	C ₆ H ₆ O	94, 66, 65	100, 38.7, 26.6	≥99.7
8	苯甲醇	Benzyl alcohol	100-51-6	C ₇ H ₈ O	79, 108, 107	100, 89.0, 69.2	≥99.8
9	2-乙基-1-己醇	2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	C ₈ H ₁₈ O	57, 41, 43	100, 40.2, 38.1	≥99.9
10	丁基羟基甲苯	BHT(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol)	128-37-0	C ₁₅ H ₂₄ O	205, 57, 220	100, 28.4, 24.2	≥99.8

度下释放舱内芳香醇和脂肪醇的浓度 C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 与单位面积释放速率 SER [$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]、材料的表面积 S (m^2)、舱的有效体积 V (m^3)、空气交换率 N (h^{-1}) 显著相关。

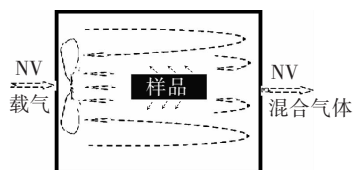


图1 释放舱的工作原理

将洁净的蒸馏水注入释放舱储水罐中,连接无油空压机空气出口与释放舱总进气口。接通释放舱系统总电源,设置释放舱温度、湿度、气体交换率,待系统参数达到预定条件稳定8 h后,按要求由气体排放口采集背景空气样品,若背景样品吸附管分析结果满足有机物单体浓度小于 $2.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、TVOC 浓度小于 $20.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$,放入样品进行试验。如背景浓度不能满足要求,则开启高温清洗程序,进行高温清洗直至背景浓度满足要求。

1.3.2 ATD-GC-MS 测试系统准备

将热脱附仪传输线(内径为 0.25 mm 空毛细管柱)引入 GC 柱箱并与分离毛细管柱联结老化后引入 MS 检测器,调整 GC 和 MS 检测器的工作条件,启动热脱附仪工作站,设置一级脱附温度、脱附时间、脱附流量、冷阱低温端温度、高温端温度、二级脱附温度、脱附流量并选择进口分流流量和出口分流流量编辑试验方法。待 GC-MS 进入平衡状态给出启动信号后,热脱附仪开始工作。分析样品前应首先利用一已经老化好的空白吸附管对分析系统进行老化清洗,直至无背景干扰物的存在。

1.3.3 样品制备

打开样品包装,戴好洁净的棉布手套,将样品从密闭的包装中取

出,置于洁净的玻璃板上,用刀片将布样裁剪至规定尺寸,裁剪时至少留边 10 cm 。

1.4 样品吸附管中 VOCs 的脱附与色谱分析条件

1.4.1 热脱附装置

分析条件:

载气	He
柱头压力	134.5 kPa
阀温	180 $^{\circ}\text{C}$
一级脱附条件:	
流量	50 mL/min
温度	280 $^{\circ}\text{C}$
时间	10 min
干吹扫时间	1 min

(进口分流未开)

二级脱附(冷阱)条件:

填料(Tenax TA 60 或 80 目)	20 mg
低温端	-20 $^{\circ}\text{C}$
高温端	320 $^{\circ}\text{C}$
(最高温度,升温速度 40 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	
时间	5 min

传输线温度为 $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$,根据样品实际浓度确定出口分流流量。

1.4.2 GC-MS 分析条件

a. 色谱分离条件

升温程序: $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min), 以 $3 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$,然后再以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (10 min)。

质谱接口温度为 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$

b. 质谱分析条件

扫描方式	全扫描
质量范围	45~450 amu
离子化电压	70 eV
离子源(EI)温度	250 $^{\circ}\text{C}$

1.5 计算方法

设定热脱附-色谱分析系统工作条件,待仪器稳定确认无干扰后,放入空白吸附管、标准样品吸附管、背景吸附管和样品吸附管(包括串联吸附管)依次进行热脱附、色谱分离和质谱检测,记录谱

图和数据。

试验时间为 t 时,取样品体积 $V(t)$ 、样品释放的芳香醇和脂肪醇单体浓度 $C_i(t)$ 按式(1)计算。

$$C_i(t) = M_i(t) / 1000Q(t_2 - t_1) \quad (1)$$

式中: $C_i(t)$ 指试验时间为 t 时,芳香醇和脂肪醇单体 (VOC_i) 采样浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; $M_i(t)$ 指试验时间为 t 时,捕集于吸附管中芳香醇和脂肪醇单体 (VOC_i) 的质量数, ng; Q 指恒流采样时的采样流量, mL/min; $t_2 - t_1$ 指连续采样的时间间隔, min。

2 结果与讨论

2.1 模拟室内环境释放舱的典型参数的确定

2.1.1 空气交换率

空气交换率指单位时间内进入释放舱的空气体积与释放舱有效容积的比值(次/h), HJ/T 351—2007《环境标志产品技术要求——生态住宅(住区)》空调环境、窗密闭情况下新风补充量 $30 \text{ m}^3/(\text{h} \cdot \text{p})$ 即空气交换率约为 1.0 次/h。根据与北京劳动保护研究所的交流,门窗密闭时,最低换气率为 0.2 次/h,故选择空气价换率参数为 0.5~1.0 次/h。空气交换率的控制精度取决于流量计精度,一般情况下选择一计的精度为 $\pm 5\%$ 。

2.1.2 负载率

产品负载率指测试用样品尺寸与释放舱有效容积的比值。对于小型释放舱的释放舱容积通常为 $50 \sim 1000 \text{ L}$,对特定释放舱,其有效容积为定值。通常样品尺寸有 3 种表征方式即面积、体积、质量,因而产品负载率也有 3 种表征方式即面积负载率 (L_a)、体积负载率 (L_v) 和质量负载率 (L_m)。产品面积负载率是样品的暴露表面积与释放舱容积的比值。

产品负载率取决于试验目的。以下给出了一般情况下纺织品面

积负载率的估算实例。对于典型学生宿舍、其面积约为 12.0 m²,有效层高约 2.6 m,有效容积为 32.0 m³,其室内纺织品布置情况为:满墙窗帘 1 组,双层、高 2.5 m、宽 4.0 m×2,其面积约为 20.0 m²,床单 1 幅,面积约 2.0 m×2.0 m=4.0 m²、被套 1 组,面积约 2.0 m×2.0 m×2=8.0 m²,合计为 32.0 m²,则负载率 $L_a \approx 32.0 \text{ m}^2/32.0 \text{ m}^3=1.0 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 。综合其他因素,其面积负载率范围选择为 0.5~1.5 m²/m³。

2.1.3 样品表面空气流量

为保持不同空气交换率、负载率条件下释放浓度测试结果的一致性,恒定空气交换率与负载率比值,即单位时间流过样品表面空气流量 $q=N/L=2.0$,当空气交换率为 0.5 次/h,负载率为 1.0 m²/m³,当空气交换率为 1.0 次/h,负载率为 2.0 m²/m³。

2.1.4 温度

HJ/T 351—2007《环境标志产品技术要求——生态住宅(住区)》规定室内环境温度最低 18.0℃,考虑多数家庭和办公室在温度较高时,使用空调以保持舒适性,选择释放舱温度为 18.0~28.0℃,具体温度根据测试目的确定。对于材料中有机物的释放,通常其释放浓度与温度的关系为 $C \propto A e^{RT}$,显然温度对 VOCs 的释放存在显著影响,因此,释放舱控制精度不大于±0.5℃、温度波动不大于±1.0℃。

2.1.5 湿度

根据 2007 年中国医师协会呼吸医师分会发布的“室内空气湿度健康指导书——《取暖季节室内空气湿度与呼吸健康指导手册》”数据显示最有益于人体健康的空气湿度应为 45%~60%,选择湿度范围 45%~55%、控制精度±3%、波动不大于±5%。

2.2 色谱分离

热脱附装置采用带有冷阱的二级热脱附装置,样品管中挥发性有机化合物组分经一级热脱附后捕集在低温冷阱中(图 2),而后快速加热(二级热脱附)使挥发性有机化合物组分形成“脉冲”进入(图 3)DB-1MS 石英毛细管色谱柱,再经程序分离后 MS 检测器测定,具有二级热脱附的 ATD 装置有助于多种化合物共存的分离测试。10 种芳香醇和脂肪醇有机物单体分别可有效分离,见图 4。

2.3 方法的检出限

将一定浓度目标单体逐级稀释、捕集于吸附管中进行热脱附和色谱分析。

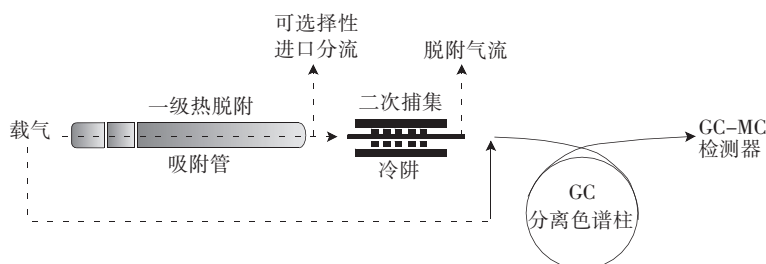
质量确定吸附管中单体的最低检出限,用其大于 3 倍信噪比(SN)时对应的吸附检出限,以 3 倍检出限为其最小定量限(具体见表 2)。由表 2 可以得知,9 L 采样量时,芳香醇和脂肪醇的检出限分别为 0.06~0.60 μg/m³ 和 0.20~1.80

μg/m³,均满足通常检出限不大于 2.00 μg/m³ 的要求。

对于热脱附-GC-MS 系统,检出限的主要影响因素有:吸附管的本底及其流失、吸附剂的疏水性、热脱附冷阱条件、热脱附出口分流流量、色谱柱流失及质谱检测器的类型。吸附管合理的净化温度、净化时间会降低吸附管的本底及其流失,净化温度过低、净化时间过短将导致质谱本底偏高,检出限数值升高,过高的净化温度或热脱附温度将导致吸附剂的分解及吸附剂流失,影响检出限。因释放舱的载气为一定量的恒定湿度的空气,空气中水分不可避免进入吸附管与吸附剂充分接触,采用疏水性吸附剂可避免对水分吸附。此外,热脱附前对样品吸附管干吹 2 min,可去除吸附剂表面的水分,降低色谱图的噪音,提高检测的灵敏度。

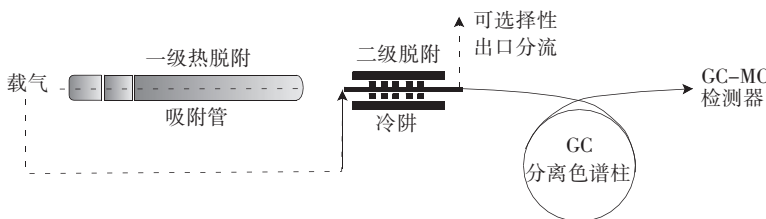
2.4 标准工作曲线

依次将空白吸附管和目标单体质量为 1、5、20、100、500、2 000



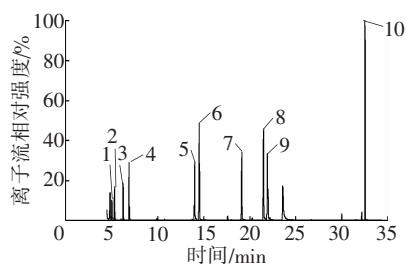
注:一级热脱附参数分别为脱附温度 280~320℃、时间 10 min、流量 50 mL/min。

图 2 一级热脱附流程图



注:冷阱捕集温度 -20℃;冷阱脱附参数分别为加热速度 40℃/s、最高温度 280~300℃、出口分流大于 30:1。

图 3 冷阱的二次快速脱附流程图



注:1.RT 4.85,2-丙醇;2.RT 5.32,1-丙醇;
3.RT 6.26,2-甲基-1-丙醇;4.RT 6.92,1-
丁醇;5.RT 14.05,1-己醇;6.RT 14.57,环
己醇;7.RT 19.19,苯酚;8.RT 21.45,苯甲
醇;9.RT 21.96,2-乙基-1-己醇;10.RT
32.55,丁基羟基甲苯。

图4 10种芳香醇和脂肪醇有机物单体的色谱分离图

ng 或更高质量的混合标准样品吸附管置于 ATD-GC-MS 系统进行热脱附、色谱分离,根据保留时间和色谱图定性,计算色谱峰响应面积或峰高。对一定质量数下单体的色谱响应面积或峰高进行线性回归分析,建立其外标标准工作曲线,芳香醇和脂肪醇单体的标准工作曲线,线性良好。

2.5 释放舱样品测试结果的再现性

定量目标化合物 1-丁醇、环己醇和丁基羟基甲苯加入空白样品中,置于释放舱中,第 24 h 后,以吸附管采集空气样品分析测定,如此平行 6 次,样品测试结果的再现性见表 3。

由表 3 可知,本方法测试结果的变异系数不大于 10.0%。

3 结束语

对挥发性有机化合物检测方法中典型释放参数、热脱附与 GC-MS 参数、检出限、标准曲线、数据稳定等技术要点研究,首次建立了模拟室内环境释放舱释放-Air Toxic 吸附管捕集-二级热脱附-GC-MS 联用技术测试纺织品中芳香醇和脂肪醇挥发性有机化合物方法。方法的线性范围宽,检出限

表2 芳香醇和脂肪醇类单体不同采样体积下的最低检出限和最小定量限

化合物	空气中的检出限与定量限/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			
	5 L 采样量		9 L 采样量	
	LODs	LOQs	LODs	LOQs
2-丙醇	1.00	3.00	0.60	1.80
1-丙醇	1.00	3.00	0.60	1.80
2-甲基-1-丙醇	1.00	3.00	0.60	1.80
1-丁醇	1.00	3.00	0.60	1.80
1-己醇	1.00	3.00	0.60	1.80
环己醇	1.00	3.00	0.60	1.80
苯酚	1.00	3.00	0.60	1.80
苯甲醇	1.00	3.00	0.60	1.80
2-乙基-1-己醇	0.10	0.30	0.06	0.20
丁基羟基甲苯	1.00	3.00	0.60	1.80

注:LODs 为最低检出限;LOQs 为最小定量限。

表3 样品测试结果的再现性

化合物	平行测试结果/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)						
	1	2	3	4	5	6	均值
1-丁醇	1.43	1.24	1.42	1.42	1.36	1.08	1.33
环己醇	1.38	1.15	1.30	1.35	1.08	1.13	1.23
丁基羟基甲苯	24.50	24.95	20.90	21.80	21.90	21.70	22.63

注:经测试计算,变异系数分别为 9.8、9.4、6.7。

和测试结果的再现性良好,测试结果变异系数不大于 10.0%,符合纺织品中挥发性有机物测定的要求。

参考文献

- [1]陈海宏,林俊铭,赖明河,等.国内外纺织品安全技术法规及标准差异研究[J].针织工业,2015(2):68-72.
- [2]阎迪.我国生态纺织品标准体系存在问题及其对策[J].针织工业,2009(2):76-79.
- [3]邢凤兰,徐群,贾丽华.印染助剂[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [4]羊小玉,周律.印染废水混凝处理工艺中存在的共性问题分析[J].针织工业,2017(3):49-54.
- [5]李林峰.职业性接触性皮炎的重要性及我国研究报告现状分析[J].中国工业医学杂志,2004,17(6):384-386.
- [6]王田田.利用 GC-MS 对 1-萘胺和 2-萘胺快速定性[J].针织工业,2013(11):

63-64.

- [7]林紫威,张海煊,陶进雄.高效液相色谱-质谱联用法测定己二酸二酰肼[J].针织工业,2016(8):78-80.
- [8]韩超,沈浩,李舟,等.气相色谱质谱法测定纺织品中 17 种酚类化合物[J].纺织学报,2012,33(11):91-96.
- [9]陈军,余文乐.SPME-GC-MS 在纺织品挥发性有害物质测定中的应用[J].分析实验室,2003(4):79-82.
- [10]张卓文.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析纺织品中挥发性有机化合物[J].分析实验室,2006(1):103-106.
- [11]ZHU H O, LU Z G, CAI J H, et al. Development of a headspace-SPME-GC-MS method to determine organic compounds released from textiles[J].Polymer Testing, 2009(100):1-7.

收稿日期 2019 年 2 月 22 日