

纺织品中游离甲醛的气相色谱分析

隋雪燕* 李雪梅 张宗雁 宋元 陈磊

(烟台大学应用化学系, 烟台 264005)

张宏志

(烟台出入境检验检疫局, 烟台 264000)

摘要 建立了测定纺织品中游离甲醛的衍生气相色谱法, 方法的测定限为 0.0015 mg/L, 线性关系 $R^2 = 0.9999$; 线性范围为 0.0015 ~ 40 mg/L; 相对标准偏差为 1.8% 和 3.3%; 回收率为 93.2% ~ 101.1%。

关键词 衍生气相色谱法, 甲醛, 纺织品

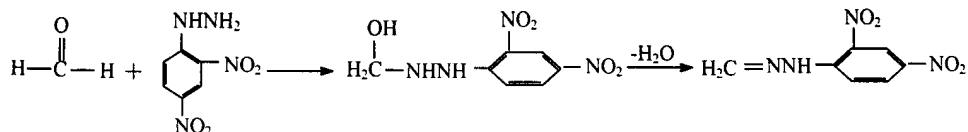
1 引言

甲醛由于其活泼的反应性能, 用于与纤维素纤维相关的交联技术已有悠久的历史。目前用于以纤维素纤维为主的织物的防缩防皱和洗可穿整理的交联剂是游离甲醛的主要来源, 这类交联剂在我国仍有很大的市场。甲醛是一种有害物质, 含甲醛的纺织品做成服装后, 会逐渐释放出游离甲醛, 对人体产生强烈刺激, 引发呼吸道炎症和皮肤炎。

目前, 纺织品中的游离甲醛的测定均采用比色法^{1,2}。该方法存在一个共同的缺点, 即受酚、SO₂ 和其它醛、胺的干扰, 此外有颜色的织物亦干扰测定, 需以双甲酮确证实验加以消除, 故其操作比较繁琐。本文在查阅文献^{3~6}的基础上, 采用 2,4-二硝基苯肼衍生, 环己烷提取, 用电子捕获检测器-气相色谱法测定, 取得了满意的结果。该法检测限低, 线性范围宽, 准确, 无干扰, 衍生物稳定。

2 原理

2,4-二硝基苯肼作甲醛的捕集剂, 可与甲醛反应, 脱去一分子水, 此反应是不可逆的, 反应式如下:



然后用环己烷萃取反应产物, 用电子捕获检测器-气相色谱法测定, 间接测得纺织品中的游离甲醛含量。

3 实验方法

3.1 仪器与试剂

HP 5880 气相色谱仪 (HP 公司), 电子捕获检测器 (⁶³Ni 源)。

2,4-二硝基苯肼 (分析纯) 溶液: 称取 0.100 g 2,4-二硝基苯肼溶解于 24 mL 浓盐酸中, 用蒸馏水定容至 100 mL。

甲醛标准溶液: 取 2.8 mL 37% 的甲醛储备液 (Acros 公司), 用蒸馏水稀释至 1 L, 用 GB/T 2912.1-1998 附录 A 规定的方法标定其浓度, 临用前稀释至所需浓度。环己烷 (分析纯)。

3.2 样品的预处理

称取剪碎后的纺织品样品 1 g (精确至 10 mg), 分别放入 250 mL 带塞子的碘量瓶中, 加入 100.00 mL 水, 盖紧塞子, 放入 (40 ± 2) °C 水浴 (60 ± 5) min, 每 5 min 摇瓶一次, 冷却至室温, 用过滤器过滤至小烧杯中。

3.3 分析

3.3.1 色谱条件 色谱柱 HP-17(50%苯基 50%甲基硅氧烷交联柱 J&W SCIENTIFIC 产品) 10 m × 0.53 mm × 2.0 μm, 相似极性固定相 DB-17、007-17、OV-17 等。柱温 205 , 进样口温度 250 , 检测室温度 300 。载气(N₂)流速 10 mL/min, 尾吹 100 mL/min。

3.3.2 标准曲线的绘制 将甲醛标准溶液用水稀释成 0.015、0.15、0.3、0.6 和 3 mg/L 的标准溶液, 各取 1.00 mL 置于具塞比色管中, 加入 0.3 mL 2,4-二硝基苯肼溶液, 置于 60 °C 水浴上 15 min, 然后在流水中快速冷却, 加入 1.0 mL 环己烷, 超声萃取 1 min。取环己烷层 1.0 μL 进样, 测量保留时间及峰面积(标准溶液的特征谱图见图 1) 每种浓度重复 2 次, 取峰面积的平均值, 以甲醛的含量对峰面积作图, 绘制标准曲线。如图 2 所示。

3.3.3 样品测定 吸取 3.2 步骤中过滤后溶液 1.00 mL, 按标准曲线绘制步骤进行衍生和测定, 由峰面积从标准曲线上求得甲醛的含量。

3.3.4 计算 根据 $F(\text{mg/kg}) = \frac{100 \times C}{W}$ 计算纺织品中游离甲醛含量, 式中 C 为读自标准曲线上的萃取液中的甲醛浓度(mg/L), W 为称取纺织品试样量(g)。

4 结果与讨论

4.1 纺织品释放甲醛的萃取方法

近年来, 国际上对纺织品释放甲醛的测定已逐渐形成统一的萃取和比色测定方法, 即液相法和气相法。液相法为模拟人体在穿着过程中树脂

整理织物释放甲醛含量的分析方法, 是将试样直接置于萃取液中萃取后再进行比色测定, 具体萃取步骤见 3.2; 气相法为模拟仓库贮存、商品陈列以及压烫过程中树脂整理织物释放甲醛含量测定的分析方法, 是将试样置于萃取液上方, 并共处于一密闭容器内, 在一定的温度和时间条件下, 织物上释放出的甲醛被下方的萃取液所吸收。本课题研究的是液相法-纺织品释放甲醛量, 由于测定结果受萃取条件的影响较大, 故我们引用国标中的萃取方法, 以做到同国标法具有可比性。

4.2 衍生、萃取条件的选择

通过三因素三水平的正交实验, 即衍生剂用量 0.10、0.20 和 0.30 mL; 环己烷用量 1.00、2.00 和 3.00 mL; 超声时间 1、5 和 10 min。实验结果显示: 衍生剂、环己烷用量越大, 超声时间越长, 测定结果越大, 即均呈递增趋势, 但增大幅度不大。综合考虑, 选择衍生剂用量 0.30 mL。0.30 mL 相对于前两种移取准确些, 灵敏度高, 试剂用量又不多; 环己烷用量 1.00 mL, 这不但可以减少污染, 且相对于后两种灵敏度高; 从快速角度考虑选择超声时间为 1 min。

4.3 环己烷萃取次数的实验

通过实验一次萃取可达 70%, 两次基本萃取完全。考虑到该法灵敏度已远远满足需要, 从简化操作步骤角度出发, 本课题选择一次萃取。

4.4 方法的线性关系、线性范围和测定限

浓度为 0.015、0.15、0.30、0.60、1.5 和 3.0 mg/L 的甲醛标准溶液, 按标准曲线绘制步骤操作, 每个浓度测定 2 次, 测量峰面积, 计算平均值, 求得相关系数 $R^2 = 0.9999$, 回归方程为 $y = 3.389 \times 10^5 x + 2.453$

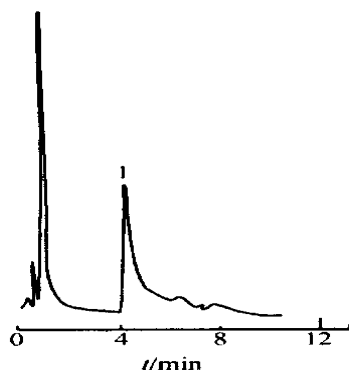


图 1 标准溶液的特征谱图

Fig.1 The characteristic chromatograms of the standard
1. 甲醛 (formaldehyde)。

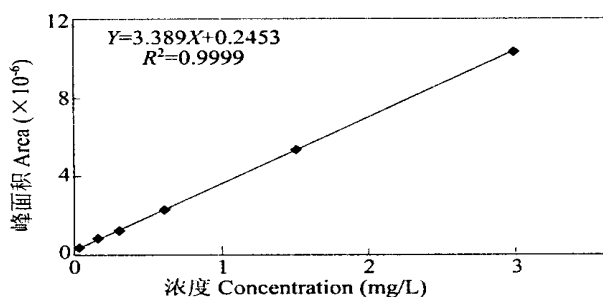


图 2 标准曲线图

Fig.2 Calibration curve

$\times 10^4$ 。一直做到 40 mg/L 仍呈线性,线性关系 $R^2 = 0.9989$ 。本法具有很高的灵敏度,0.0015 mg/L 仍有很高的信号值(峰面积 8651.5),且在线性范围内。考虑到该测定限已超过比色法 2 个数量级,远远满足纺织品中甲醛释放量的限量要求(20 mg/kg),故没必要继续做低。

4.5 干扰实验

对纺织品中可能存在的干扰物质进行了分离实验,苯酚、甲醇和乙醇等均不发生衍生反应,不干扰测定,乙醛等衍生物在此操作条件下出峰较晚,亦不干扰测定。

4.6 样品衍生萃取后的稳定性

取浓度为 0.30 和 3.0 mg/L 的甲醛标准溶液,按 3.2 标准曲线的绘制步骤衍生、萃取后在室温下放置,并于萃取后的 0、24、72 和 120 h 分别测定,结果表明,样品衍生萃取后于室温下放置 120 h 分析,含量仅下降 8%。可见该衍生物的稳定性很好。

4.7 样品分析

从表 1 中可以看出:(1)实际样品加标回收率为 93.2%~101.1%;(2)与国标法对比,经 t 检验,样品 1、2 的 t 值分别为 0.95、0.36,均小于 $t_{0.975}(18) = 2.101$,结果显示两种方法之间无显著性差异。可见,本法准确度较好;(3)10 次实际样品测定结果相对标准偏差:样品 1、2 分别为 1.8%和 3.3%,说明本法的精密度也较理想。

表 1 实际样品分析结果($n = 10$)

Table 1 Analytical results of actual samples($n = 10$)

样 品 Sample	本 法 This method				国标比色法 GB method		t 值
	测定值($\mu\text{g/g}$) Found	相对标准偏差 RSD(%)	加入量(μg) Added	回收率(%) Recovery	测定值($\mu\text{g/g}$) Found	相对标准偏差 RSD(%)	
1	30.63	1.8	30 60	96.8 101.1	30.36	2.3	0.95
2	15.08	3.3	15 30	96.6 93.2	15.16	3.3	0.36

注(note):样品(sample) 1:CCIBLAC T-005-00 纺织品水平测试样品(textile sample for the level testing);样品(sample) 2:文登出口样品(export sample from Wendeng, Shandong province, China)

5 结 论

利用 2,4-二硝基苯肼作捕集剂,捕集纺织品中释放的甲醛,后用环己烷萃取生成的产物,用 ECD 检测器的气相色谱法测定甲醛的 2,4-二硝基苯肼衍生物,间接测定甲醛含量。该法与国标比色法相比,具有检测极限低、线性范围宽、衍生物稳定、抗干扰能力强、操作简便、快速等优点。经 t 检验两种方法之间无显著性差异,说明本法的准确度好。两种方法特点比较见表 2。

表 2 本法与比色法特点比较

Table 2 Characteristic comparison of this method and the colorimetry

	本 法 This method	比色法 Colorimetry
检测限 Detection limit	0.0015 mg/L	0.15 mg/L
线性范围 Linear range	0.015 ~ 40 mg/L	0.15 ~ 6.0 mg/L
稳定性 Stability	衍生物可稳定 5 d Derivate stabilized for 5 days	暴露于阳光下一定时间褪色 Nonstable under the sunshine
抗干扰性 Anti-interference ability	共存物质不干扰测定 Non-interference with coexistent materials	有色试样或某些化学物质干扰测定 Interference with the color sample or coexistent some chemical substance

References

- 1 GB/T 2912.1-1998
- 2 ISO/FDIS 14184-1-1998
- 3 Zhang Cunling(张存玲), Yu Jian(于 剑), Zhai Minde(翟敏德). *Chinese J. Chromatogr.* (色谱), 1998, 16(4): 363 ~ 364
- 4 Shen Lu(沈 戮). *Food Science* (食品科学), 1999, 8: 54 ~ 55
- 5 Xi Zhuge(袭著革), Li Guanxian(李官贤), Zhang Huashan(张华山), Wu Foyun(吴佛运), Chen Shiqing(陈士清), Zheng Jisheng(郑集声). *Chinese Journal of Industrial Hygiene and Occupational Diseases* (中华劳动卫生职业病杂志), 1998, 16(3):

186 ~ 188

6 Jim Luong, Sieben Lyndon, Fairhurst Mary, De Zeeuw Jaap. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1996, 19(10): 591 ~ 594

Analysis of Free Formaldehyde in Textiles by Gas Chromatography

Sui Xueyan^{*}, Li Xuemei, Zhang Zongyan, Song Yuan, Chen Lei
(Department of Applied Chemistry, Yantai University, Yantai 264005)
Zhang Hongzhi
(Yantai Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Yantai 264000)

Abstract Free formaldehyde in textile products was collected by water, derivatized with 2, 4-dinitrophenylhydrazine and extracted by cyclohexane. The extract was separated on a HP-17 chromatographic column and determined by gas chromatography with electron capture detector. The detection limit was 0.15 mg/kg, which shows excellent sensitivity. The recoveries were 93.2% ~ 101.5% and RSD was < 3.3%. The method has been applied to the determination of free formaldehyde in textile products.

Key words Formaldehyde, textile, gas chromatography

(Received 4 December 2001; accepted 19 June 2002)

欢迎您到邮局订阅 2003年《光谱实验室》 (邮发代号:82-863)

《光谱实验室》是中国科学院主管、科学出版社出版、国内外公开发行的中国科学核心期刊之一,由中国科学院化工冶金研究所、北京钢铁研究总院和北京航空材料研究院等单位联合主办,由光谱学科第一届中国国家发明奖获得者中第一发明人周开亿教授(编审)担任专职主编。

《光谱实验室》主要刊登光谱学、能谱学、波谱学、质谱学、色谱学等谱学学科方面的学术论文。录用论文重开拓性、创造性和实用价值。欢迎大专院校、科研院所、工矿企业、质检商检等部门从事谱学研究和理化分析的科技人员订阅,欢迎投稿。

《光谱实验室》在严格保证质量的前提下,把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。论文发表正常周期为2~6个月,特快稿件可0.5~1个月发表。这为作者的发明创造获得“优先权”荣誉奠定了基础——发明创造成果的“优先权”通常是出版时间为准的。具体措施是:“主编专职”、“编辑持证上岗”、“联合办刊”、“经费自筹”、“不设挂名编委”等。

《光谱实验室》为16开版,每册156~168页(2003年起),70克胶版纸印刷,定价20元。

《光谱实验室》为双月刊,每期单月25日出版;国内统一刊号:CN 11-3157/O4,国际标准刊号:ISSN 1004-8138,国际刊名代码CODEN:GUSHEH。国外发行代号:DK 11013。

《光谱实验室》由北京报刊发行局发行,国内邮发代号:82-863,欢迎您到邮局订阅。漏订者可与本刊联络(投稿)处联系订阅。地址:北京市81信箱66分箱 刘建琳,电话:(010)62452937,邮政编码:100095,电子信箱 E-mail:1)gpsysh@public.sti.ac.cn;2)gpsys@263.net;3)gpsys81@citiz.net;4)gpss@chinajournal.net.cn;5)gpsys@mail.periodicals.net.cn;网址: http: gpss.chinajournal.net.cn。国外由中国出版对外贸易总公司发行。

《光谱实验室》编辑部