

分光光度法快速测定纺织品中的三氯生

王成云^① 钟声扬 李泳涛 谢堂堂 张恩颂 沈雅蕾

(深圳出入境检验检疫局 广东省深圳市福强路 1011 号 518045)

摘要 以二氯甲烷为提取溶剂, 超声提取纺织品中的三氯生, 然后在 282nm 波长下测定提取液的吸光度, 建立了一种测定纺织品中三氯生的分光光度法, 并对方法的线性关系、精密度、回收率、检出限等进行了研究。三氯生浓度在 0.2—80mg/L 范围内呈良好线性关系, 线性相关系数为 0.9998, 回收率为 91.15%—103.51%, 相对标准偏差均小于 5%, 检出限为 0.1mg/L ($S/N=3$)。

关键词 三氯生; 纺织品; 分光光度法

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)03-0497-04

1 引言

三氯生(2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚)又名三氯新、玉洁新等, 是一种常用的抗菌剂, 通常将其混入熔融聚合物中进行纺丝, 使其均匀地分散在纤维内部, 制成抗菌纤维, 再加工成抗菌织物^[1,2]。如瑞士汽巴精化公司的 Tinosan AM 100[®] 涤纶和 CEL[®] 尼龙、意大利 Novaceta 公司的 Silfresh[®] 醋酯纱线、美国 Microban 公司的 Microban[®] 纺织品等产品中均含有三氯生。最新研究成果表明, 三氯生可致水生生物急性中毒^[3,4], 或光催化降解成多氯代二恶英类物质^[5], 大量使用时还会导致细菌对三氯生产生耐药性, 因此引起了人们的广泛关注, 各国纷纷立法对三氯生的使用进行限制。

目前三氯生的检测主要集中在日化产品和环境样品方面, 纺织品中三氯生的测定尚未见文献报道。三氯生的测定方法有 HPLC^[6]、LC/MS^[7]、GC/MS^[8]、分光光度法^[9]等, 前 3 种方法均需大型仪器, 运行成本高。本文建立了一种简便、快速、灵敏的分光光度方法, 能定量测定纺织品中三氯生的含量。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

Shimadzu UV-2550 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司); SK2510HLC 超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司)。

甲醇、无水乙醇、异丙醇、二氯甲烷、石油醚、正己烷、环己烷均为分析纯(广州化学试剂厂); 三氯生标准品(纯度 99.5%, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司)。实验用水为二次蒸馏水。

2.2 标准溶液的配制

称取三氯生标准品 10.0mg, 用二氯甲烷溶解并定容至 100mL, 得到浓度为 1000 μ g/mL 的标准

^① 联系人, 电话: (0755) 83886224; E-mail: wangchengyun2009@126.com

作者简介: 王成云(1969—), 男, 湖南省新化县人, 高级工程师, 博士, 主要从事仪器分析工作。

收稿日期: 2010-07-15; 接受日期: 2010-09-01

储备液,并用二氯甲烷稀释成所需浓度的标准溶液。

2.3 样品前处理

取有代表性的样品,剪成 $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ 的小块,混匀后称取 1.0g 样品置于 150mL 磨口锥形瓶中,加入 25mL 提取溶剂,在 40°C 下超声萃取 30min 。过滤后,用提取溶剂定容至 25mL ,以提取溶剂为参比溶液,进行测定。如有必要,则进行稀释后再进行测定。如滤液有颜色,必要时可先用活性炭脱色。

3 结果与讨论

3.1 提取溶剂和提取时间的选择

三氯生微溶于水,易溶于多种有机溶剂,因此,本文选择甲醇、乙醇、异丙醇、正己烷、环己烷、石油醚、二氯甲烷、水等常见的溶剂来提取纺织品中的三氯生。从表 1 可以看出,二氯甲烷的提取效率最高,甲醇和乙醇次之。因此本文选择二氯甲烷来做提取溶剂。

表 1 不同溶剂的提取效率 (mg/kg)

| 萃取溶剂 | 甲醇 | 乙醇 | 异丙醇 | 正己烷 | 环己烷 | 石油醚 | 二氯甲烷 | 水 |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| 三氯生提取量 | 6983.7 | 6386.6 | 6365.9 | 4472.6 | 5753.9 | 5067.2 | 12996.4 | 4660.8 |

取 8 份样品,以二氯甲烷为提取溶剂分别超声提取 5 、 10 、 15 、 20 、 25 、 30 、 35 、 40min ,结果发现,随着提取时间的增加,三氯生的提取量也逐渐增加,当提取时间超过 30min 后,提取量几乎不再增加。因此本文选择的超声提取时间为 30min 。

3.2 检测波长的确定

分别用上述 8 种溶剂配制三氯生的标准溶液,测定溶解在不同溶剂中的三氯生的紫外-可见吸收光谱,结果发现其紫外-可见吸收光谱特征基本一致。图 1 是溶解在二氯甲烷中的三氯生标准溶液的紫外-可见吸收光谱图,它在 282nm 处有一个较强的吸收峰,在 230nm 处有一个肩峰,其中 282nm 处溶剂干扰较小,因此本文选择的检测波长为 282nm 。

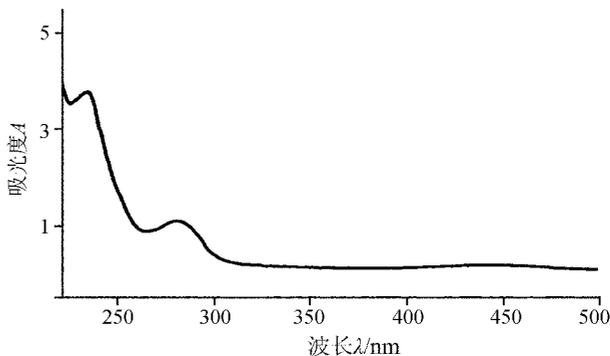


图 1 三氯生的紫外-可见吸收光谱图

3.3 线性关系及检出限

在本方法确定的实验条件下,对不同浓度的三氯生标准溶液进行测定,结果表明,在 0.2 — 80mg/L 范围内,其浓度与响应值有较好的线性关系,线性方程为 $A = 0.0178C + 0.008$, $r = 0.9998$ 。

采取在空白样品中加标进行实测的方法来确定方法的检出限,在 S/N (信噪比) = 3 的条件下,其检出限为 0.1mg/L 。

3.4 精密度和回收率实验

分别称取约 0.1g 样品,加入一定量的三氯生标准溶液,按 2.3 节进行前处理,然后进行适当稀释,保证最终稀释溶液中三氯生的添加水平分别为 1.0 、 4.0 、 40.0mg/L ,测定方法的精密度和回收率,结果见表 2。从表 2 可以看出,加标回收率为 91.15% — 103.51% ,精密度的 RSD 均小于 5% 。

表 2 精密度和回收率实验

| 样品浓度 (mg/L) | 添加水平 (mg/L) | 加标后测定值 (mg/L) | 回收率 (%) | 平均回收率 (%) | RSD (%) |
|----------------|----------------|------------------|------------|--------------|------------|
| 1. 3152 | | 2. 2267 | 91. 15 | | |
| 1. 3061 | | 2. 2429 | 93. 68 | | |
| 1. 3191 | 1. 0000 | 2. 2944 | 97. 53 | 96. 80 | 4. 87 |
| 1. 3269 | | 2. 3620 | 103. 51 | | |
| 1. 3178 | | 2. 2991 | 98. 13 | | |
| 5. 2661 | | 9. 1874 | 98. 03 | | |
| 5. 2557 | | 9. 0591 | 95. 09 | | |
| 5. 2142 | 4. 0000 | 9. 1604 | 98. 066 | 97. 94 | 2. 17 |
| 5. 2973 | | 9. 3319 | 100. 87 | | |
| 5. 3077 | | 9. 1892 | 97. 04 | | |
| 13. 1524 | | 51. 9048 | 96. 88 | | |
| 13. 2173 | | 52. 7316 | 98. 79 | | |
| 13. 0614 | 40. 0000 | 53. 2183 | 100. 39 | 98. 07 | 1. 61 |
| 13. 2693 | | 52. 3948 | 97. 81 | | |
| 13. 1004 | | 51. 6869 | 96. 47 | | |

3. 5 实际样品的测试

对市售的纺织品进行测试, 结果发现一批样品中检出三氯生, 其含量为 12996. 4mg/kg。

4 结论

建立了一种测定纺织品中三氯生的紫外-可见分光光度方法, 并对该方法的线性关系、精密度和回收率、检出限进行了研究。该方法精密度好, 回收率高, 检出限为 0. 1mg/L ($S/N=3$), 完全可以满足纺织品中三氯生检测工作的需要。采用该方法对市售的纺织品进行测试, 结果发现一批样品中检出三氯生, 其含量为 12996. 4mg/kg。

参考文献

- [1] 吴永红, 步平, 陈霞等. 三氯新的抗菌性能在聚合物制品中的应用[J]. 日用化学科学, 1997, (3): 53—54.
- [2] 张蓓红, 郭玉良, 金雅等. 三氯生在棉织物抗菌整理中的应用研究[J]. 纺织科技进展, 2007, (1): 10—11.
- [3] Ying G G, Kookana R S. Triclosan in Wastewaters and Biosolids from Australian Wastewater Treatment Plants[J]. *Environ. Int.*, 2007, **33**(2): 199—205.
- [4] Singer H, Muller S, Tixier C *et al.* Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters, and Lake Sediments[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**(23): 4998—5004.
- [5] Wfiss E M, Rule K L, Vikesland P J. Formation of Chloroform and Other Chlorinated Byproducts by Chlorination of Triclosan-Containing Antibacterial Products[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**(7): 2387—2394.
- [6] Silva A R M, Nogueira J M F. New Approach on Trace Analysis of Triclosan in Personal Care Products. Biological and Environmental Articles[J]. *Talanta*, 2008, **74**(5): 1498—1504.
- [7] Chu S, Metcalfe C D. Simultaneous Determination of Triclocarban and Triclosan in Municipal Biosolids by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. *J. Chromatogr.*, 2007, **1164**(1—2): 212—218.
- [8] Wu J L, Lama N P, Martens D *et al.* Triclosan Determination in Water Related to Wastewater Treatment[J]. *Talanta*, 2007, **72**(5): 1650—1652.
- [9] 陆慧慧, 陶冠红. 分光光度法测定日化品中的三氯生[J]. 光谱实验室, 2009, **26**(3): 487—490.

Determination of Triclosan in Textiles by Spectrophotometry

WANG Cheng-Yun ZHONG Sheng-Yang LI Yong-Tao XIE Tang-Tang
ZHANG En-Song SHEN Ya-Lei

(Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen, Guangdong 518045, P.R. China)

Abstract A spectrophotometric method was established to determine the content of triclosan in textiles. Triclosan in textiles was ultrasonically extracted with dichloromethane as the extraction solvent, then the wavelength of the extraction solution was set at 282nm. The linear correlation, precision, recovery and detection limit of the method were studied. A good linear relationship was obtained in the range from 0.2 to 80mg/L with correlation coefficient of 0.9998. The recovery ranged from 91.15% to 103.51% and the RSDs were all less than 5%. The detection limit was 0.1mg/L at the condition of S/N (signal/noise) = 3.

Key words Triclosan; Textiles; Spectrophotometry

穷酸的西南联大与 3 位诺贝尔奖得主 ——真正意义上的世界一流大学

西南联大的历史,前后不过 8 年半(1937 年 9 月至 1946 年 5 月)。当年的物质条件可够穷酸的:学生宿舍无一砖一瓦,全是夯黄土为墙,堆茅草为顶,窗户没有一块玻璃,仅有几根树枝聊以象征。绝大多数师生经常是食不果腹,衣不蔽体,不时还要在敌机轰炸下逃生。在校学生不超过 2000。可是当年的西南联大,在三不管的地方,坚守大学理想,主张“教授是大学的灵魂”,实行“不妄用一钱,不妄用一人”,教师为爱国而教,学生为救国而学,吃红薯干,点桐油灯,以苦为乐,励精图治,弦歌不辍,为人师表,一身正气,人格独立,不党不官,沉潜专注,甘于寂寞。一言以蔽之,“五·四”运动所倡导的“科学和民主”精神之传承与发扬光大也!因此,培养出 3 位诺贝尔奖得主——杨振宁和李政道,另一位则是朱棣文(其父朱汝瑾是联大助教,其姑朱汝华是教授——曾昭抡的得意门生)。

拥有国家一流的教授阵容;运行一套“思想自由,兼容并包”和纯粹研究学问的办学理念;推行一种通才教育的培养目标;有一位深孚众望的校长——这些因素奠定了西南联大堪称世界一流大学的基础。

西南联大身后的三校(北大、清华和南开),当今在校学生总数当在 60000—70000 之间,相当于当年的 30 多倍,三校校园内高楼大厦林立,与当年西南联大的茅屋草舍相比,真是天壤之别。所耗费的资金当在西南联大的数百倍以上。三校的年寿,从 1950 年算起,已有 59 年,若从改革开放算起,亦有 30 年,为当年西南联大寿命的 4 倍至 5 倍。以人力、财力和时间来看,都是当年西南联大无法望其项背的。以如此优越的条件和实力,却培养不出世界一流杰出的人才——60 年来无 1 人获得诺贝尔奖,其故安在!?

清华大学 1 位教授在美国访问时发现,世界一流哈佛大学的门,却是十分古旧俭朴的:拱形的门洞是用红砖砌的,中间是铁制的大门,门框上面是三角形的尖顶。两边的围墙也是红砖砌的,中间是陈旧的铁制护栏。但是而今中国学校的大门,甭说大学,就是一些重点中学的校门,也比哈佛大学的壮观。在一些国人看来,似乎要成为世界一流大学、一流中学就在于校门以及办公大楼的气派和壮观!?

我国是世界最大的发展中国家(最大的穷国),美国是世界最大的发达国家(最大的富国)。这位清华大学教授还看到在这世界最大的富国中,名牌大学的办公大楼和办公家具仍是俭朴的:楼房大多是 3 层的,上个世纪的转盘电话和用过多年的木制家具还在使用。而在我们这个世界上最的穷国中的某些名牌大学,转盘电话和古朴的木制家具早已(淘汰)不见踪影!仿佛这些“过时”的东西,与名牌大学的“身份”太不相称了吧!。

清华大学前校长梅贻琦说过:“失学者,非谓有大楼之谓也,有大师之谓也”。靠浮华的“形象工程”能建成世界一流名牌大学吗?

早在两千多年前,古希腊哲学大师亚里士多德就说过,产生杰出的思想家和杰出发明家需要三个条件:一是对学问有真正的兴趣,二是有充分的思想自由,三是有充足的闲暇时间。

北京大学前校长蔡元培说过,“失学并不是贩卖毕业证的机关,也不是灌输固定知识的机关,而是研究学问的机关。所以,大学的学生并不是熬资格,也不是硬记教员讲义,是在教员指导之下自动地研究学问的。”“尤当养成学问家之人格”。“所以延聘教员,不但是求有学问的,还要求于学问上很有研究的兴趣,并能引起学生的研究兴趣的。”

这些学术大师是许多人、甚至一些大人物推崇备至的,但其办学理念在现实中却常弃之如敝履,也许正是我们需要深刻反思的。(2011-05-06)

(本刊摘编自《随笔》杂志 2008 年第 2 期何兆武《关于诺贝尔奖情节》等文)