

超声提取-高温燃烧吸收-离子色谱法测定纺织品中 可吸附有机卤化物

丁友超¹, 曹丽华^{1*}, 周丽萍², 钱凯¹, 汤娟^{1,3}, 周佳^{1,3}, 董绍伟¹

(1. 南京海关工业产品检测中心, 江苏 南京 210019; 2. 南昌海关, 江西 南昌 330009;

3. 南京金检检验有限公司, 江苏 南京 210019)

摘要:建立了一种对纺织品中可吸附有机卤化物(AOX)的超声提取-高温燃烧吸收-离子色谱定量检测分析新方法。该方法采用超声方式提取纺织品中的AOX,提取液加入活性炭进行振荡吸附,并用酸性硝酸钠溶液对无机卤化物进行去除。采用程序升温的氧化燃烧方式对吸附AOX的活性炭进行裂解、燃烧及气化,其产生的卤化氢等气体随载气进入吸收液并完全转化为无机卤素阴离子,采用离子色谱分离测定,外标法定量。实验优化了超声提取时间、活性炭用量、燃烧气及其流量、燃烧升温程序、吸收液和吸收方式等前处理条件,并对离子色谱的仪器分析条件如色谱柱、柱温及淋洗液流速等进行优化。结果表明,氟、氯、溴、碘4种卤素离子的标准溶液在0.02~10 mg/L范围内呈线性关系,线性相关系数(R^2)均在0.999以上;AOX测定的方法定量限为0.10~0.50 mg/kg。以棉、毛和涤纶3种不同种类的阴性纺织样品作为样品基质,选取典型的有机卤化物进行加标,在低、中、高3个加标水平下测得AOX的平均回收率为82.3%~98.7%,相对标准偏差(RSD, $n=7$)为2.0%~5.7%,表明方法具有良好的回收率和精密度。将该方法应用于实际纺织样品的测定,检出了不同含量的AOX,且重复性好。研究建立的方法通过采用活性炭的振荡吸附、程序升温的高温氧化燃烧方式和多孔吸收瓶的二级吸收方法,提高了AOX转化为无机卤素的回收率;同时利用离子色谱仪器选择性好、灵敏度高的特点成功地一次性分离检测4种AOX,且无杂质离子的干扰。该方法简单、准确、可靠,满足国内外法规和标准对纺织品中AOX的限量要求,适用于纺织品中AOX的分析测定。

关键词:离子色谱;超声提取;高温燃烧吸收;可吸附有机卤化物;纺织品

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2022)01-0074-08

Determination of adsorbable organic halogens in textiles by ultrasonic extraction-high temperature combustion absorption-ion chromatography

DING Youchao¹, CAO Lihua^{1*}, ZHOU Liping², QIAN Kai¹,

TANG Juan^{1,3}, ZHOU Jia^{1,3}, DONG Shaowei¹

(1. Nanjing Customs Industrial Products Testing Center, Nanjing 210019, China; 2. Nanchang Customs, Nanchang 330009, China; 3. Nanjing Jinjian Inspection Co., Ltd, Nanjing 210019, China)

Abstract: Adsorbable organic halogens (AOX) are often introduced or produced in textile and dyeing processes, such as the chlorination shrink proof process of wool, the bleaching process by sodium hypochlorite and chlorite, the dry-cleaning process by chlorinated solvent, etc. However, part of AOX is difficult to biodegrade and is a persistent bioaccumulative toxic substance with high fat solubility. To promote clean production of textiles and to protect the health of consumers, a conventional method for the detection of AOX in textiles must be established urgently.

收稿日期:2021-03-12

* 通讯联系人.Tel:(025)52340204,E-mail:467494986@qq.com.

基金项目:海关总署科研项目(2019HK079);国家标准制订项目(计划编号20183019-T-608).

Foundation item: Scientific Research Projects of the General Administration of Customs (No. 2019HK079); National Standard Development Project (Plan No. 20183019-T-608).

In this study, a new method was developed for the determination of AOX in textiles by ultrasonic extraction-high temperature combustion absorption-ion chromatography (IC). In this method, AOX in textiles were extracted by ultrasonic extraction at room temperature with ultra-pure water as solvent. Activated carbon was added to the extraction solution for oscillatory adsorption and removal of inorganic halides with acidic sodium nitrate solution. The AOX adsorbed on activated carbon were cracked, burned, and gasified by the oxidative combustion method with a programmed heating mode. The product hydrogen halide gas entered the absorption solution with the carrier gas, followed by separation and determination by IC with external standard method of quantification. During the experiment, the pretreatment conditions were optimized, including the extraction time of AOX, the amount of activated carbon, the combustion gas and its flow rate, the temperature program for high-temperature oxidation combustion, the absorption method, and the absorption solution. The instrument conditions of ion chromatography, including the chromatographic column, column temperature, eluent, and its flow rate, were also optimized. The results showed that the method was linear in the range of 0.02–10 mg/L for the standard solutions of fluorine, chlorine, bromine, and iodine ions, and the correlation coefficients (R^2) were greater than 0.999. The limits of quantification of the method for AOX were 0.10–0.50 mg/kg. The negative textile samples of cotton, wool, and polyester were used as the sample matrix, and typical organic halogens were selected for standard addition and recovery. At low, medium, and high spiked levels, the average recoveries of AOX in cotton, wool, and polyester fiber were 82.3%–98.7%. The corresponding relative standard deviations (RSDs, $n=7$) were 2.0%–5.7%, indicating that the method had good recovery and precision. This method was used to determine actual textile samples, and AOX at different contents were detected in blue coated polyester fabric and black modal fabric with good repeatability. The established method improved the recoveries of AOX converted into inorganic halogens via oscillating adsorption of activated carbon, high-temperature oxidation combustion with a programmed heating mode, and secondary absorption using a porous absorption bottle. Meanwhile, the separation and detection of halogen ions was successfully conducted using the ion chromatography instrument with good selectivity and high sensitivity, without any interference of impurity ions. The method is simple, accurate, and reliable, and fully meets the limit requirements of domestic and foreign regulations and textile standards; the method is also suitable for the detection and analysis of AOX in textiles.

Key words: ion chromatography (IC); ultrasonic extraction; high temperature combustion absorption; adsorbable organic halogens (AOX); textiles

可吸附有机卤化物(AOX)最早于1976年被提出,是指溶解在水中并能被活性炭吸附的一类有机卤化物,包括有机氯化物、有机溴化物和有机碘化物,但不包括有机氟化物^[1-3]。工业生产的有机卤

化物常被用作农药、消毒剂、有机溶剂、药物和阻燃剂等,但是部分AOX难以生物降解,是持久性的生物累积性有毒物质,且具有较高的脂溶性,极易积存于人体和动物的脂肪组织内,会对人类和动物造成

引用本文:丁友超,曹丽华,周丽萍,钱凯,汤娟,周佳,董绍伟. 超声提取-高温燃烧吸收-离子色谱法测定纺织品中可吸附有机卤化物. 色谱, 2022, 40(1): 74–81.

DING Youchao, CAO Lihua, ZHOU Liping, QIAN Kai, TANG Juan, ZHOU Jia, DONG Shaowei. Determination of adsorbable organic halogens in textiles by ultrasonic extraction-high temperature combustion absorption-ion chromatography. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(1): 74–81.

伤害,部分 AOX 类物质已被证实具有潜在致癌和致突变性^[4-6]。

纺织和染整工艺过程经常会引入或产生 AOX,如羊毛的氯化防缩处理过程、次氯酸钠和亚氯酸盐的漂白过程、氯化溶剂干洗过程等,而 AOX 在生物体内容易长期残留,且键合能力十分显著,能与人体蛋白质或核酸发生作用,而且极易在生态环境中积聚并通过食物链影响人的健康并造成危害^[7-9]。欧盟指令 2002/371/EC 规定了人造纤维中 AOX 的含量不超过 250 mg/kg;瑞士的“Coop Nature Line”(自然合作阵线)要求纤维或织物上总 AOX 低于 1 g/kg;2011 版的全球有机纺织品标准(GOTS 3.0)对含氯苯酚和氯化溶剂实施了禁用,同时还规定在生产过程中相关原料的投入量,最终产品中 AOX 的含量小于 5.0 mg/kg^[10,11]。我国标准《纺织纤维中有害有害物质的限量》同样对人造纤维中 AOX 提出不超过 250 mg/kg 的限量要求^[12]。

为了满足国内外技术法规和标准对纺织品中 AOX 的限量要求,促进纺织品清洁生产、保护消费者健康,亟须建立一种用于纺织品中 AOX 的检测方法。目前,国内外法规和标准推荐的检测方法为《纸浆、纸和纸板总氯和有机氯的测定》^[13],但是通过研究发现,该标准无论是在应用领域还是检测对象方面,并不适用于纺织品中 AOX 的检测,国内外尚未制定相关纺织品中 AOX 含量的测定标准。当前 AOX 的研究集中于废水、土壤等环境领域^[14-17],而对于纺织品领域内 AOX 检测方法的研究很少,沈锦玉等^[18]提出了振荡提取-离子色谱(IC)测定纺织品中 AOX 含量的检测方法,但只针对可吸附有机氯(AOCl)。对于纺织品中 AOX 的定义,陈荣圻^[19,20]发表了专论,对于含卤纺织品与有机卤化物的概念进行了充分讨论和验证,提出了纺织品过程中使用的含氟卤化物也属于有机卤化物的概念。本文采用了超声提取-高温燃烧吸收-离子色谱的方法实现了同时测定纺织品中可吸附有机氟(AOF)、可吸附有机氯(AOCl)、可吸附有机溴(AOBr)和可吸附有机碘(AOI)的分析新方法,通过采用活性炭振荡方法吸附样品中提取的 AOX,高温燃烧的程序升温方式和多孔吸收瓶的二级吸收方法提高了 AOX 转化为无机卤素的回收率,并通过优化离子色谱的仪器条件,建立了一套完善、准确可靠地应用于纺织品中 AOX 的测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Metrohm 940 离子色谱仪(瑞士 Metrohm 公司);AOX-3 有机卤素燃烧炉(杭州卓驰仪器有限公司);SQP224-1CN 分析天平(感量 0.01 g 和 0.000 1 g,德国 Sartorius 公司);Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司);B5510E 超声波清洗器(美国 Branson 公司);HY-4A 调速多用振荡器(常州润华电器有限公司);水相针式滤器(13 mm×0.22 μm,上海安谱实验科技股份有限公司)。

氟离子、氯离子、溴离子、碘离子标准溶液(1 000 mg/L)购于美国 NSI 公司;浓硝酸、硝酸钠、无水碳酸钠、碳酸氢钠均为优级纯,购于上海国药集团有限公司;4-氟苯酚(99%)、4-氯苯酚(99%)、4-溴苯酚(98%)、4-碘苯酚(98%)、五氯苯(98%)、六溴环十二烷(95%)购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;活性炭:吸附力(碘值)≥1 050,杂质(氯化物)≤0.001 5%,颗粒度 10~50 μm,购于德国 Analytikjena 公司;聚碳酸酯滤膜:规格 47 mm×0.4 μm,购于美国 Millipore 公司;超纯水:电阻率≥18.2 MΩ·cm;氧气:纯度≥99.9%。

1.2 标准溶液的配制

分别准确移取 2.00 mL 氟离子、氯离子、溴离子、碘离子标准溶液,于 100 mL 棕色容量瓶中,用超纯水配制质量浓度为 20 mg/L 的混合标准储备液,于 4 ℃冰箱冷藏保存。使用时用超纯水逐级稀释,配制成 0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L 的系列标准溶液。

1.3 样品前处理

1.3.1 样品中 AOX 的提取

将样品剪碎至 5 mm×5 mm 大小以下,称取 2 g(精确至 0.01 g)样品,置于具塞锥形瓶中,加入 100 mL 超纯水,在常温下超声提取 60 min。用砂芯漏斗过滤并用 25 mL 超纯水洗涤试样和锥形瓶,收集所有滤液于另一锥形瓶中,待用。在滤液中加入 50 mg 活性炭,以 150 次/min 的速率在常温下振荡处理 60 min。使用聚碳酸酯滤膜用溶剂抽滤装置抽滤,之后用 50 mL 酸性硝酸钠溶液(0.85 g/L, pH=3)漂洗活性炭、锥形瓶和过滤器内壁,最后用少量超纯水洗涤,真空抽滤至干,将处理后的活性炭连同滤膜取下,待用。

1.3.2 高温燃烧吸收

在有机卤素燃烧炉的可编程控制面板上设置升温程序:初始温度 100 ℃,保持 2 min,之后 15 min 内升至 950 ℃,保持 5 min,继续通入氧气进行吹脱 5 min。调节氧气压力和流量计,使得燃烧管内管氧气流量为 100~120 mL/min,外管氧气流量为 40~60 mL/min。用约 3 cm 的硅胶管连接燃烧管出口和多孔吸收瓶入口,用石棉布包裹连接处,防止气体冷凝。

将处理后的活性炭连同滤膜一起放入样品舟中并推入燃烧炉的中间位置,即高温区,入口处用橡胶塞封闭。采用离子色谱淋洗液作为吸收液,两个 50 mL 的多孔吸收瓶串联进行二级吸收。分别准确移取 10.00 mL 吸收液,置于两个多孔吸收瓶中,连接燃烧管调节氧气流量,使得吸收瓶中的气泡均匀鼓出。启动升温程序进行高温氧化燃烧,其产生的卤化氢等气体被完全吹出燃烧炉,从而被吸收液吸收。

取下二级吸收瓶,将吸收液定量转移至 25 mL 容量瓶中,用少许淋洗液继续洗涤吸收瓶并定容至刻度,水相针式滤器过滤,滤液供离子色谱测定。

1.4 分析条件

色谱柱:Metrosep A Supp 5-250/4.0 型柱(250 mm(长度)×4.0 mm(内径));保护柱:Metrosep A Supp 5 Guard/4.0 专用保护柱;淋洗液:3.2 mmol/L Na_2CO_3 和 1.0 mmol/L NaHCO_3 ;柱温:35 ℃;柱流速:0.7 mL/min;进样量:20 μL 。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的考察

2.1.1 提取时间的选择

根据 AOX 的定义^[1-3],选取超纯水作为提取溶剂;考虑到纺织品纤维与 AOX 的结合紧密程度,采用超声提取方式在常温下对纺织品中的 AOX 进行提取。

为了考察超声提取时间的影响,试验选取阴性纯棉样品作为研究对象,向其中添加典型有机卤化物(4-氟苯酚、4-氯苯酚、4-溴苯酚、4-碘苯酚、五氯苯和六溴环十二烷),使样品中各卤素的含量均达到 50 mg/kg,之后在超声时间分别为 20、40、60、80 和 100 min 的条件下进行加标回收试验,结果见图 1。从图中可以看出,超声提取时间对 AOX 的提取率有较大影响,随着超声提取时间的增加,加标回收率逐渐增大,在 60 min 时达到稳定并基本保持恒定。因

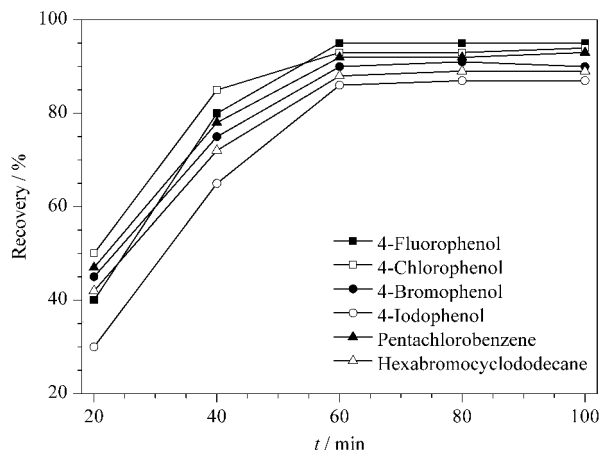


图 1 超声提取时间对样品加标回收率的影响
Fig. 1 Effect of ultrasonic extraction time on the spiked recoveries of the samples

此,选取 60 min 的提取时间作为最佳提取时间。

2.1.2 活性炭用量的选择

活性炭作为一种常用的吸附剂能够对有机卤化物进行富集,在活性炭颗粒表面积基本一致的情况下,活性炭用量的多少决定了其吸附效果,因此需要通过试验选取适量的活性炭,以便能够将样品中的 AOX 完全吸附。考虑到振荡吸附是一个动态平衡过程,选取振荡吸附时间 60 min,在活性炭加入量分别为 20、50 和 80 mg 的条件下进行阴性加标样品(50 mg/kg)的回收试验(见图 2)。结果显示,随着活性炭用量的增加,加标回收率明显提高,活性炭用量在 50 mg 和 80 mg 时的结果相差不大,因此选取 50 mg 的活性炭作为最佳用量。

2.1.3 燃烧气及其流量的选择

对于活性炭的燃烧,首选燃烧气应是氧气,考虑到燃烧气的杂质对检测背景的影响,纯度应不小于 99.9%。对于有机卤素燃烧炉来说,内管和外套管均

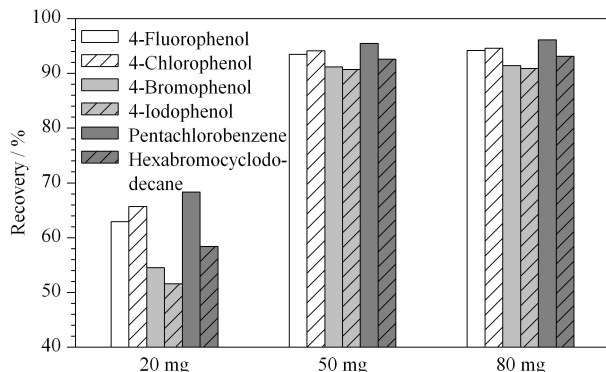


图 2 活性炭用量对样品加标回收率的影响
Fig. 2 Effect of amounts of activated carbon on the spiked recoveries of the samples

通氧气能够确保燃烧处于富氧条件,确保样品燃烧过程的完全转化。对于燃烧气流量的选择,原则上应选择较大流量,以确保样品的充分燃烧,但过大的流量一方面是浪费,另一方面对吸收液冲击太大,而且燃烧过程产生的烟雾易被吹散到燃烧管出口端,易形成过多残留从而使得测定结果偏低。通过多次试验比较,选择内管氧气流量为 100~120 mL/min,外管氧气流量为 40~60 mL/min。

2.1.4 燃烧升温程序的选择

对于吸附 AOX 的活性炭来说,它们在高温氧化燃烧过程中易发生一些化学变化,大分子物质首先在低温下进行裂解,之后在高温富氧条件下进行燃烧,其反应是逐步进行的,根据这种燃烧特点,设置程序升温的方式能够让燃烧彻底进行。前处理的最后一步过程是抽滤,得到的活性炭和滤膜含有少量水分,因此需要设置初始温度 100 °C 保持 2 min 让水分蒸发后再逐步升温进行燃烧。通过多次比较,采用 100 °C 保持 2 min,之后 15 min 内升至 950 °C 保持 5 min,继续通入氧气进行吹脱 5 min 的程序升温方式能够使得燃烧产生的气体尽可能被吸收完全,从而获得好的检测结果。

2.1.5 吸收方式及级数的选择

本方法采用多孔气体吸收瓶进行吸收,这样能够使气体分散为细小气泡,增加气体与吸收液的接触面积,从而提高吸收率;此外,还可使用多个多孔气体吸收瓶串联进行二级、三级吸收,以进一步提高气体的吸收率。选取阴性加标样品(50 mg/kg)分别在一级吸收、二级吸收和三级吸收的条件下进行回收试验,结果见图 3。从图中可以看出,第二级吸收中仍含少量残余卤素,第三级中几乎不含有卤素,因此本方法采用二级吸收。

2.1.6 吸收液的选择

按照理论,样品中的 AOX 完全燃烧产生的卤化氢气体能够被碱性溶液吸收,因此需要选择合适的吸收液。一是强碱性溶液比如氢氧化钠溶液,它对各种酸性气体有很好的吸收,但其碱性太强会使离子色谱中目标物的峰形变差;二是弱碱性溶液比如离子色谱淋洗液,三是纯水。此外,有文献^[21,22]提到在吸收液中加入 0.3%~3% 的过氧化氢以提高对卤素的吸收,但它的强氧化性对色谱柱内填料的损伤较大,且国内购置的过氧化氢含有氟、氯等杂质,会对痕量卤素的检测带来干扰,所以本方法不添加过氧化氢。

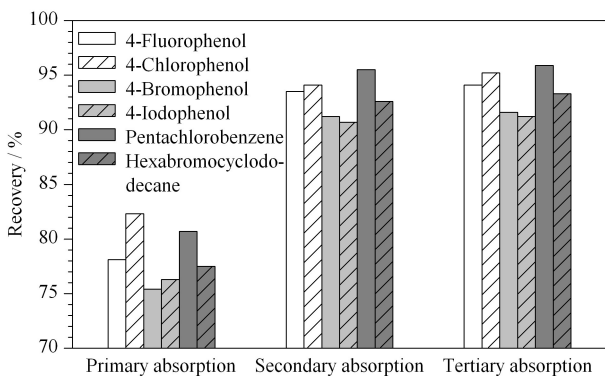


图 3 吸收级数对样品加标回收率的影响
Fig. 3 Effect of absorption series on the spiked recoveries of the samples

针对上述问题,分别选取离子色谱淋洗液和超纯水作为吸收液进行阴性加标样品(50 mg/kg)的回收试验,结果见图 4。从图中可以看出,离子色谱淋洗液作为吸收液时,目标物的回收率较高,且色谱图中干扰峰较少,有利于测定。

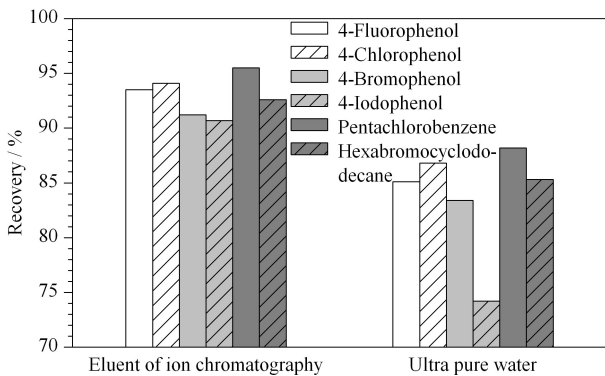


图 4 不同吸收液对样品加标回收率的影响
Fig. 4 Effect of different absorbents on the spiked recoveries of the samples

2.1.7 空白试验

为了考察所用试剂、材料和试验环境等条件对测定结果的影响,在不添加样品的情况下按照与样品测定相同步骤做全程序空白试验,结果发现空白中会有微量 AOF、AOCl 的存在,因此在样品测试时需同时做空白试验,以减少干扰。

2.2 离子色谱条件的选择

色谱柱是色谱分离技术的最核心部分,根据离子色谱仪厂商提供的色谱柱适用条件,针对 F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻ 测定的色谱柱可选择 Metrosep A Supp 5-250/4.0 型阴离子分析柱,它是一种碳酸盐体系的阴离子交换柱,其固定相填料为含季铵盐基团的聚乙烯醇,粒径为 5 μm,柱容量为 107 μmol(Cl⁻),这

为 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等组分与基体的分离提供了先决条件。因此,通过选择合适的色谱条件,能够在 40 min 内对 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 进行分离,具有检测灵敏度高、重复性好、数据准确度高等优势,样品中可能存在的高浓度硝酸根、硫酸根、碳酸根和磷酸根均不会对卤素测试产生干扰。

Metrosep A Supp 5-250/4.0 型色谱柱适用温度范围为 20~60 °C,流速不超过 0.8 mL/min。通过试验发现,随着色谱柱温度及流速的增加, F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的色谱峰保留时间不断缩短,但是在纺织样品测定中发现, Br^- 附近有干扰峰存在,通过调节不同的温度及流速,选择 35 °C 和 0.7 mL/min 作为检测最佳条件,能够确保 Br^- 不受干扰峰的影响。在选定的离子色谱条件下, F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的保留时间和典型离子色谱图见图 5。

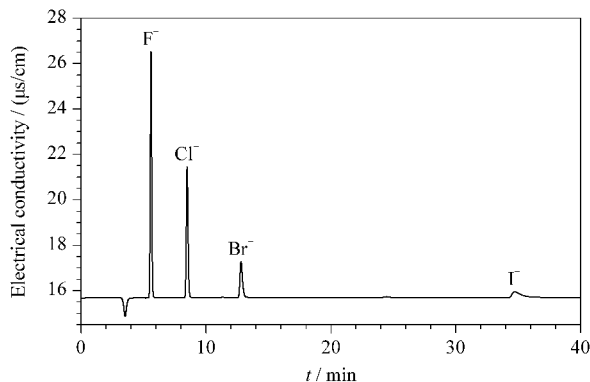


图 5 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的典型离子色谱图

Fig. 5 Typical ion chromatogram of F^- , Cl^- , Br^- and I^-

2.3 方法学评价

2.3.1 线性范围、方法检出限和定量限

在本方法所确定的实验条件下,对配制的一系列不同浓度的氟、氯、溴、碘离子的混合标准工作溶液进行测定,其质量浓度与响应值有良好的线性关系,使用线性最小二乘法以色谱峰面积 (Y) 对卤素离子的质量浓度 (X , mg/L) 进行线性拟合,得到标准曲线的回归方程,线性相关系数 (R^2) 均大于

0.999,表明 4 种卤素离子在 0.02~10 mg/L 范围内线性关系良好。

在基质匹配的标准溶液中,根据 3 倍和 10 倍信噪比分别确定卤素离子的仪器检出限和定量限,同时根据样品前处理的定容体积 25 mL、试样量 2 g 计算得到方法的检出限 ($S/N=3$) 和定量限 ($S/N=10$),结果详见表 1。

考虑到国内外技术法规和标准对纺织品中 AOX 的限量要求及方法的普适性,将本方法的定量限定义为: AOF 0.10 mg/kg、AOC1 0.10 mg/kg、AOBr 0.25 mg/kg、AOI 0.50 mg/kg。

2.3.2 回收率和精密度

以棉、毛和涤纶 3 种不同种类的阴性纺织样品作为研究对象,选取典型的水溶性有机卤化物(4-氟苯酚、4-氯苯酚、4-溴苯酚和 4-碘苯酚)和脂溶性有机卤化物(五氯苯和六溴环十二烷)进行样品中 AOX 的回收率和精密度试验。分别在添加卤素各组分水平为 5、50 和 125 mg/kg 时进行前处理及燃烧试验,同时做空白试验,用外标法进行定量,每个水平单独测定 7 次,扣除空白后的平均回收率和相对标准偏差 (RSD) 详见表 2。

从表 2 的数据可以看出, AOX 在棉、毛和涤纶阴性样品中测得加标的平均回收率为 82.3%~98.7%,相对标准偏差为 2.0%~5.7% ($n=7$),说明该方法对水溶性有机卤化物和脂溶性有机卤化物的加标回收率均能满足要求,表明本方法准确、可靠。

2.4 实际样品分析

应用本文建立的方法对多个纺织样品进行测定,同时做空白试验,扣除空白后的检测结果显示在蓝色涂层涤纶面料、黑色莫代尔面料两个样品中检出了不同含量的 AOX,详见表 3。

从结果可以看出,样品中各检出组分 3 次测定的 RSD 为 3.9%~4.7%,表明该方法的重复性较好,适合纺织品中 AOX 的测定。其中典型样品蓝色涂层涤纶面料的离子色谱图见图 6。

表 1 卤素离子的保留时间、回归方程、相关系数、检出限和定量限

Table 1 Retention times, regression equations, correlation coefficients (R^2), LODs and LOQs of halogen ions

Halogen ion	Retention time/min	Regression equation	R^2	LOD/(mg/kg)	LOQ/(mg/kg)
F^-	5.60	$Y=1.51\times 10^{-2}X-2.07\times 10^{-2}$	0.9997	0.020	0.066
Cl^-	8.49	$Y=9.83\times 10^{-3}X-2.24\times 10^{-2}$	0.9995	0.018	0.059
Br^-	12.81	$Y=3.88\times 10^{-3}X-3.36\times 10^{-3}$	0.9999	0.038	0.125
I^-	34.71	$Y=2.24\times 10^{-3}X-2.14\times 10^{-3}$	0.9999	0.088	0.250

Y : peak area; X : mass concentration, mg/L.

表 2 阴性样品中 AOX 的平均加标回收率和相对标准偏差 ($n=7$)Table 2 Average spiked recoveries and RSDs of adsorbable organic halogens (AOX) in negative samples ($n=7$)

Organic halide	Added [*] / (mg/kg)	Cotton		Wool		Polyester fiber	
		Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
4-Fluorophenol	5	88.6	3.6	89.0	3.0	88.3	2.8
	50	90.7	3.3	90.8	3.2	90.4	4.5
	125	95.7	2.2	95.3	2.0	95.8	2.1
4-Chlorophenol	5	90.9	5.3	92.1	4.0	89.9	2.5
	50	91.6	3.5	92.8	3.1	91.7	3.4
	125	98.1	3.1	98.7	2.8	95.9	2.1
4-Bromophenol	5	85.9	5.5	85.1	4.1	85.1	5.7
	50	87.4	4.8	86.7	4.0	86.5	4.1
	125	93.4	2.4	92.6	2.2	93.6	2.6
4-Iodophenol	5	83.7	5.2	84.7	4.3	82.3	4.2
	50	85.7	4.9	85.4	4.3	85.5	3.2
	125	91.2	2.9	92.4	2.9	91.7	2.7
Pentachlorobenzene	5	85.7	3.2	86.0	4.9	87.3	3.7
	50	86.5	2.8	87.7	4.4	89.4	4.4
	125	93.4	3.1	92.8	3.9	92.5	3.3
Hexabromocyclododecane	5	84.6	5.2	86.0	4.0	85.3	4.4
	50	87.1	4.0	86.0	5.3	85.6	3.9
	125	89.6	3.0	90.3	2.4	90.2	4.0

* Converted to halogen content.

表 3 实际样品的测定结果

Table 3 Detection results of actual samples

AOX	Blue coated polyester fabric/(mg/kg)			Black modal fabric/(mg/kg)		
	1	2	3	1	2	3
AOF	14.5	13.8	14.9	0	0	0
AOCl	26.9	27.8	25.4	8.2	8.6	7.9
AOBr	0	0	0	3.3	3.1	3.4
AOI	0	0	0	0	0	0

AOF: adsorbable organic fluorine; AOCl: adsorbable organic chlorine; AOBr: adsorbable organic bromine; AOI: adsorbable organic iodine.

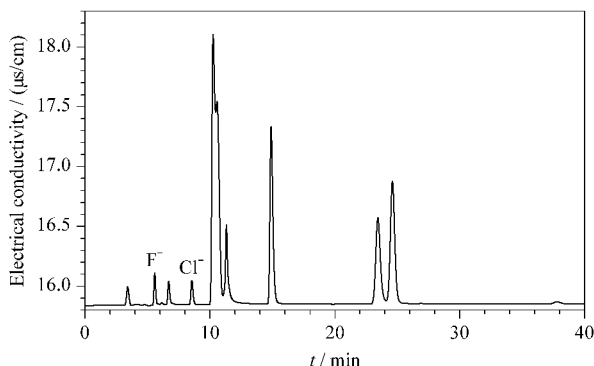


图 6 典型样品蓝色涂层涤纶面料的离子色谱图

Fig. 6 Ion chromatogram of typical blue coated polyester fabric sample

3 结论

本文建立了超声提取-高温燃烧吸收-离子色谱

同时测定纺织品中 AOF、AOCl、AOBr 和 AOI 的检测新方法。该方法通过采用活性炭的振荡吸附、程序升温的高温氧化燃烧方式和多孔吸收瓶的二级吸收方法,能够将 AOX 彻底转化为无机卤素并被充分吸收形成阴离子;同时利用离子色谱仪选择性好、灵敏度高的特点成功地一次性分离检测 4 种 AOX,且无杂质离子的干扰。本方法简单、准确、可靠,满足国内外技术法规和标准对纺织品中 AOX 的限量要求,适用于纺织品中 AOX 的检测分析。

参考文献:

- [1] Müller B M. Rev Prog Color Relat Top, 1992, 22(1): 14
- [2] Muller G. Chemosphere, 2003, 52(2): 371
- [3] Xu R Y, Xie Y W, Tian J P, et al. J Cleaner Prod, 2021, 283: 124645
- [4] Gribble G W. Chemosphere, 2003, 52(2): 289
- [5] Gribble G W. Environ Chem, 2015, 12(4): 396
- [6] Rovira J, Domingo J L. Environ Res, 2019, 168: 62
- [7] Xing L, Wang B H, Zhang H. China Textile Leader, 2008 (1): 87
邢雷, 王柏华, 张辉. 纺织导报, 2008(1): 87
- [8] Sun F Z. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2013, 35 (10): 7
孙枋竹. 染整技术, 2013, 35(10): 7
- [9] Turcanu A, Bechtold T. J Cleaner Prod, 2017, 142: 1397.
- [10] Xing Y Y, Wang J P, Lv T M, et al. China Textile Leader, 2014(3): 86
邢耀宇, 王建平, 吕铁梅, 等. 纺织导报, 2014(3): 86
- [11] Wang J P, Chen R Q, Wu L, et al. REACH Regulation and

Eco Textiles. Beijing: China Textile Press, 2009

王建平, 陈荣圻, 吴岚, 等. REACH 法规与生态纺织品. 北京: 中国纺织出版社, 2009

- [12] GB/T 22282-2008
- [13] ISO 11480: 2017
- [14] Kinani A, Salhi H, Bouchonnet S, et al. J Chromatogr A, 2018, 1539: 41
- [15] Abercron E V, Falk S, Stahl T, et al. Sci Total Environ, 2019, 673: 384
- [16] Chen B Y, Bu Y N, Wang J, et al. Chem Eng J, 2020, 399: 125675
- [17] El-Hadj T B, Dosta J, Torres R, et al. Biochem Eng J, 2007, 36(3): 281
- [18] Shen J Y, Zhu H M, Sun J. Progress in Textile Science & Technology, 2018(4): 33
- 沈锦玉, 朱红梅, 孙杰. 纺织科技进展, 2018(4): 33
- [19] Chen R Q. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2019, 41(12): 1
- 陈荣圻. 染整技术, 2019, 41(12): 1
- [20] Chen R Q. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2020, 42(1): 13
- 陈荣圻. 染整技术, 2020, 42(1): 13
- [21] Li T, Ren L P, Min H, et al. Metallurgical Analysis, 2018, 38(7): 51
- 李婷, 任丽萍, 闵红, 等. 冶金分析, 2018, 38(7): 51
- [22] Deng J H, Chang H J, Wang J, et al. China Elastomerics, 2010, 20(5): 70
- 邓江华, 昌慧娟, 王进, 等. 弹性体, 2010, 20(5): 70