

气相色谱-质谱法测定纺织品中 10种含氯苯酚的含量

任庆云,王松涛*

(集宁师范学院化学系,内蒙古 乌兰察布 012000)

摘要:建立了气相色谱-质谱法(GC-MS)同时测定纺织品中10种含氯苯酚化合物含量的检测技术。样品中10种含氯苯酚化合物经甲醇萃取,提取液在碳酸钾溶液环境中经乙酸酐乙酰化后以正己烷萃取,最后经DB-5MS型毛细管气相色谱柱分离及质谱定量。结果表明,10种含氯苯酚化合物在1.0~200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内呈良好的线性关系,线性相关系数 $R^2 > 0.9996$;检出限均低于1.0 mg/kg;回收率为88.4%~103.6%,相对标准偏差($n=6$)为2.07%~4.61%。该方法具有前处理简单,回收率高,精密度好,检出限低等特点,能够满足对纺织品中10种含氯苯酚化合物的分析要求。

关键词:GC-MS;含氯苯酚化合物;纺织品;测定

中图分类号:TS195.5'93

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0193-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.10.048

Determination of chlorinated phenols in textile by gas chromatography-mass spectrometry

REN Qing-yun, WANG Song-tao*

(Department of Chemistry, Jining Normal University, Wulanchabu 012000, China)

Abstract: An analytical method using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is established for simultaneous determination of 10 kinds of chlorinated phenols in textile. 10 Kinds of chlorinated phenols in samples are extracted by methanol extraction. The extracts in potassium carbonate solution environment are acetylated by acetic anhydride and then extracted by *n*-hexane. The resulting extracts are separated by using DB-5MS glass capillary column and quantified by mass spectrometry. The results show that the calibration curve for 10 kinds of chlorinated phenols are linear in the range of 1.0 - 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$, with linearly dependent coefficient (R^2) higher than 0.9996. The detection limits are less than 1.0 mg/kg. The mean recoveries of 10 kinds of chlorinated phenols are 88.4% - 103.6%. The relative standard deviation ($n=6$) is 2.07% - 4.61%. This method has the advantages such as easy operation, high recovery, high precision and low detection limit, which can be applied to determine the chlorinated phenols in textile. It can also satisfy the requirement for analysis of 10 kinds of phenol compounds in textiles.

Key words: GC-MS; chlorinated phenols; textile; determination

三氯苯酚(trichlorophenol)有2,3,4-三氯苯酚、2,3,5-三氯苯酚、2,3,6-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、3,4,5-三氯苯酚6种异构体,为无色针状结晶或黄色固体,有强烈的苯酚气味,主要用作染料中间体、杀菌剂、防腐剂,也用作聚酯纤维的溶剂,吸入、摄入或经皮肤吸收后对身体有害,对眼睛、皮肤、黏膜和上呼吸道有刺激作用。四氯苯酚(tetrachlorophenol)有2,3,4,6-四氯苯酚、2,4,5,6-四氯苯酚、2,3,5,6-四氯苯酚3种异构体,白色针状结晶,有强烈的特殊气味,受热分解放出有毒的氯气,主要用作杀虫剂、消毒剂和木材、乳胶、皮革防腐剂等,对眼睛、皮肤、黏膜和上呼吸道有刺激作用,可致眼睛损伤。五氯苯酚(pentachlorophenol)为薄片或结晶状,特臭,溶于水时生成有腐蚀性的盐酸气,工业品为灰黑色粉末或片状固体,可用作杀虫剂、消毒

剂、防霉剂和木材、乳胶、皮革防腐剂等。五氯苯酚能阻止真菌的生长,抑制细菌的腐蚀作用,因此主要用于纺织品和皮革制品。五氯苯酚可用于棉花和羊毛等天然纤维的储存、运输,也可用作印花浆料防腐防霉的稳定剂。五氯苯酚还用作除草剂,也用于木材防腐、防治朽木菌等。五氯苯酚吸入或经皮肤吸收可引起头痛、疲倦、眼睛、黏膜及皮肤的刺激症状、神经痛、多汗、呼吸困难、发绀、肝、肾损害等。

由于目前含氯苯酚的应用比较广泛,毒性虽不很大,但是比较稳定,因此,纺织品原辅材料残存含氯苯酚的可能性比较大,我国目前还没有一套完整的监测纺织品中含氯苯酚的方法。目前,含氯苯酚的检测常采用高效液相色谱法^[1]、气相色谱法^[2-4]、气相色谱-质谱法等^[5],但未见有关GC-MS法分析纺织品中10种含氯苯酚的报道。笔者将样品经甲

收稿日期:2016-05-05

作者简介:任庆云(1981-),女,硕士,讲师,主要研究方向为纳米材料的制备与应用和计算机技术在化学化工中的应用,renqingyun163@163.com;王松涛(1982-),男,硕士,讲师,主要从事有机合成研究和化学教学改革方面研究,通讯联系人,77987679@qq.com。

醇提取,提取液在碳酸钾溶液中经乙酸酐乙酰化后以正己烷萃取,建立了气相色谱-质谱法测定纺织品中10种含氯苯酚的检测方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱仪(GC-MS), Agilent 7890A-5975C型,美国 Agilent 公司生产;分析天平(精度0.1 mg), MS型,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司生产;旋转蒸发器, RE52A型,上海禾青仪器设备有限公司生产;超声波清洗仪, JP-020S型,广州洁盟超声波设备有限公司生产;离心机, GQ75WZ型,佳毅(上海)机械设备有限公司生产;金属筛,孔径1.0 mm, 5XFZ-5型,哈尔滨世纪创鑫机械设备有限公司生产。

标准品:2,4,6-三氯苯酚、2,3,6-三氯苯酚、2,3,5-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚、2,3,4-三氯苯酚、3,4,5-三氯苯酚、2,3,5,6-四氯苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚、2,3,4,5-四氯苯酚、五氯苯酚,质量分数均 $\geq 99\%$,购自上海安谱实验科技股份有限公司,含氯苯酚化合物信息如表1所示;甲醇、正己烷,均为色谱纯,购自德国 Merck 公司;无水碳酸钾、乙酸酐、无水硫酸钠、碳酸钾、硫酸钠,均为分析纯,购自西陇化工股份有限公司。

表1 10种含氯苯酚化合物信息表

| 序号 | 含氯苯酚 化合物名称 | 化学文摘编号 (CAS No.) | 分子式 | 相对分子质量 |
|----|---------------|---------------------|---|--------|
| 1 | 2,4,6-三氯苯酚 | 88-06-2 | C ₆ H ₃ Cl ₃ O | 197.45 |
| 2 | 2,3,6-三氯苯酚 | 933-75-5 | C ₆ H ₃ Cl ₃ O | 197.45 |
| 3 | 2,3,5-三氯苯酚 | 933-78-8 | C ₆ H ₃ Cl ₃ O | 197.45 |
| 4 | 2,4,5-三氯苯酚 | 95-95-4 | C ₆ H ₃ Cl ₃ O | 197.45 |
| 5 | 2,3,4-三氯苯酚 | 15950-66-0 | C ₆ H ₃ Cl ₃ O | 197.45 |
| 6 | 3,4,5-三氯苯酚 | 609-19-8 | C ₆ H ₃ Cl ₃ O | 197.45 |
| 7 | 2,3,5,6-四氯苯酚 | 935-95-5 | C ₆ H ₂ Cl ₄ O | 231.89 |
| 8 | 2,3,4,6-四氯苯酚 | 58-90-2 | C ₆ H ₂ Cl ₄ O | 231.89 |
| 9 | 2,3,4,5-四氯苯酚 | 4901-51-3 | C ₆ H ₂ Cl ₄ O | 231.89 |
| 10 | 五氯苯酚 | 87-86-5 | C ₆ HCl ₅ O | 266.32 |

标准储备液:分别准确称取各含氯苯酚标准品0.1 g(精确至0.1 mg),用0.1 mol/L碳酸钾溶液配制成质量浓度为100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液,4℃以下保存,有效期6个月。

混合标准工作液:用0.1 mol/L碳酸钾将各标

准储备液配制成混合标准工作液。该系列标准工作液每毫升分别各含氯苯酚5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg ,本标准工作液使用时配制。

1.2 样品前处理

1.2.1 样品提取

将纺织品粉碎,过孔径为1.0 mm的金属筛,混匀后称取试样1 g,精确至0.1 mg,置于具塞锥形瓶中,加入20 mL甲醇,在超声波清洗仪中超声提取20 min,用滤纸将提取液过滤到100 mL浓缩瓶中。残渣再加20 mL甲醇超声提取10 min,滤液合并于浓缩瓶中,40℃水浴旋转蒸发至近干,用40 mL碳酸钾溶液将浓缩液溶解并全部转移到分液漏斗中。

1.2.2 乙酰化

加入2 mL乙酸酐于分液漏斗中,振摇2 min,准确加入10 mL正己烷,振摇2 min,静置分层,弃去下层。上层正己烷相加入50 mL硫酸钠溶液,振摇2 min后弃去下层。将正己烷相移入10 mL具塞离心管中,加入1 g无水硫酸钠,振摇1 min,以4000 r/min的速度离心5 min。取上层清液,经有机相针式过滤头过滤,滤液供气相色谱-质谱仪测定。

1.3 色谱-质谱分析条件

色谱柱:DB-5MS型毛细管气相色谱柱,30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ;进样口温度:300℃;柱温:初始温度100℃,保持2 min,以10℃/min的速度升温至260℃,保持2 min;溶剂延迟时间:5 min;质谱接口温度:270℃;质量扫描范围:35 ~ 350 amu;进样方式:分流进样,分流比为10:1;载气:高纯氮,流量:1.0 mL/min;进样量:1 μL ;离子源温度:230℃;四极杆温度:150℃;电离方式:EI;电离能量:70 eV;监测方式:选择离子监测(SIM),特征离子参数如表2所示。

表2 10种含氯苯酚化合物的保留时间、特征离子及丰度比

| 序号 | 名称 | 保留时间/min | 特征离子 m/z (丰度比) | 定量离子 m/z |
|----|-------------------|----------|--|------------|
| 1 | 2,4,6-三氯苯酚 乙酸酯 | 8.524 | 195.9:197.9:199.9:97.0 (100:96:31:22) | 195.9 |
| 2 | 2,3,6-三氯苯酚 乙酸酯 | 9.112 | 195.9:197.9:199.9:97.0 (100:97:31:25) | 195.9 |
| 3 | 2,3,5-三氯苯酚 乙酸酯 | 9.214 | 195.9:197.9:199.9:97.0 (100:95:31:26) | 195.9 |
| 4 | 2,4,5-三氯苯酚 乙酸酯 | 9.299 | 195.9:197.9:199.9:97.0 (100:96:30:20) | 195.9 |

续表

| 序号 | 名称 | 保留时间/min | 特征离子 m/z (丰度比) | 定量离子 m/z |
|----|---------------------|----------|---|------------|
| 5 | 2,3,4-三氯苯酚 乙酸酯 | 9.850 | 195.9:197.9:199.9:97.0 (100:97:30:21) | 195.9 |
| 6 | 3,4,5-三氯苯酚 乙酸酯 | 10.038 | 195.9:197.9:199.9:97.0 (100:97:31:20) | 195.9 |
| 7 | 2,3,5,6-四氯苯 酚乙酸酯 | 10.765 | 231.9:229.9:233.8:130.9 (100:80:49:29) | 231.9 |
| 8 | 2,3,4,6-四氯苯 酚乙酸酯 | 10.824 | 231.9:229.9:233.8:130.9 (100:77:48:22) | 231.9 |
| 9 | 2,3,4,5-四氯苯 酚乙酸酯 | 11.530 | 231.9:229.9:233.8:130.9 (100:77:48:21) | 231.9 |
| 10 | 五氯苯酚乙酸酯 | 12.861 | 265.8:267.8:263.8:164.9 (100:63:62:22) | 265.8 |

1.4 标准曲线绘制

分别取 100 $\mu\text{g/mL}$ 标准储备液 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 mL 于 100 mL 分液漏斗中,加入碳酸钾溶液至 40 mL,乙酰化步骤按 1.2.2 进行,并按照 1.3 色谱-质谱分析条件测定,通过保留时间及特征离子丰度比进行定性确证,定量离子峰面积由外标法定量。

2 结果与分析

2.1 萃取溶剂的选择

分别考察甲醇、乙酸乙酯、 $V(\text{乙醇}):V(\text{冰醋酸})=9:1$ 的 3 种提取液对含氯苯酚的提取效果。分别用 3 种提取液对 1 g 含有 10 种含氯苯酚的木

表 3 不同溶剂对含氯苯酚提取效果的比较

| 名称 | 回收率/% | | |
|--------------|-------------|-----------------|---------------|
| | 提取溶剂为 甲醇 | 提取溶剂为 乙醇/冰醋酸 | 提取溶剂为 乙酸乙酯 |
| 2,4,6-三氯苯酚 | 78.8 | 61.8 | 32.0 |
| 2,3,6-三氯苯酚 | 75.0 | 40.4 | 56.1 |
| 2,3,5-三氯苯酚 | 90.0 | 44.9 | 61.4 |
| 2,4,5-三氯苯酚 | 82.9 | 29.1 | 58.3 |
| 2,3,4-三氯苯酚 | 80.0 | 27.3 | 70.0 |
| 3,4,5-三氯苯酚 | 91.2 | 24.7 | 40.0 |
| 2,3,5,6-四氯苯酚 | 94.3 | 30.0 | 80.5 |
| 2,3,4,6-四氯苯酚 | 88.5 | 17.8 | 78.8 |
| 2,3,4,5-四氯苯酚 | 89.9 | 18.7 | 77.4 |
| 五氯苯酚 | 92.1 | 19.9 | 84.0 |

制文具阳性样品进行提取,并在相同条件下进行提取、浓缩、衍生及上机测定,得到的回收率结果表 3 所示。由表 3 中可以看出,其中乙酸乙酯的提取效果较差, $V(\text{乙醇}):V(\text{冰醋酸})$ 的混合溶液提取效果居中,甲醇的提取效果最好,因此选择甲醇作为提取溶剂。

在甲醇用量的提取效果比较上,使用了 3 种提取方法进行对比,结果如表 4 所示。从表 4 中可知,第 3 种方法的提取效果较差,第 1 及第 2 种方法的提取效果相差不多,在提取效果相当的前提下,应该减少提取溶剂的用量,故选用第 2 种方法,即甲醇用量第 1 次为 20 mL,第 2 次为 20 mL,效果理想。

表 4 甲醇不同用量提取效果的情况比较

| 目标含氯苯酚 | 第 1 种 甲醇用量 | | 第 2 种 甲醇用量 | | 第 3 种 甲醇用量 | |
|--------------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|
| | 第 1 次 | 第 2 次 | 第 1 次 | 第 2 次 | 第 1 次 | 第 2 次 |
| | 40 | 20 | 20 | 20 | 40 | 0 |
| 2,4,6-三氯苯酚 | 663201 | | 644890 | | 489231 | |
| 2,3,6-三氯苯酚 | 601538 | | 596864 | | 469015 | |
| 2,3,5-三氯苯酚 | 586327 | | 601575 | | 405486 | |
| 2,4,5-三氯苯酚 | 612014 | | 583206 | | 448921 | |
| 2,3,4-三氯苯酚 | 563289 | | 571002 | | 381500 | |
| 3,4,5-三氯苯酚 | 621563 | | 591249 | | 351126 | |
| 2,3,5,6-四氯苯酚 | 553126 | | 548026 | | 347890 | |
| 2,3,4,6-四氯苯酚 | 578931 | | 601598 | | 402315 | |
| 2,3,4,5-四氯苯酚 | 561307 | | 581457 | | 356189 | |
| 五氯苯酚 | 547019 | | 550219 | | 254890 | |

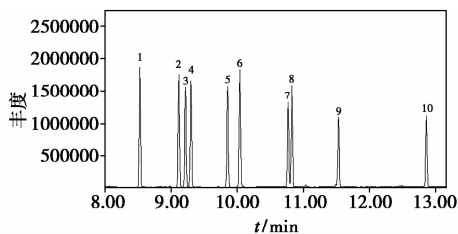
2.2 衍生条件的选择

分别选用 0.1 mol/L 碳酸钾溶液和 0.1 mol/L 硼砂溶液为衍生缓冲溶液,结果发现,2 种缓冲溶液的衍生效果无明显差异,采用 0.1 mol/L 碳酸钾溶液作为衍生缓冲溶液。衍生缓冲溶液用量对衍生效果的影响试验发现,缓冲溶液用量少时,衍生不完全,特别是样品中的四氯苯酚及五氯苯酚的回收率较低,当缓冲溶液达 40 mL 时衍生完全,回收率高,因此,采用 40 mL 0.1 mol/L 碳酸钾溶液作为缓冲溶液。

2.3 色谱分析条件选择与优化

DB-WAX(极性)、DB-5MS(非极性)和 DB-1701(中等极性)不同极性色谱柱对 10 种含氯苯酚化合物的分离情况如图 1 所示。试验结果表明:①随着色谱柱非极性增强,10 种含氯苯酚化合物的

分离度逐渐增大;②采用极性色谱柱(DB-WAX),2,3,6-三氯苯酚、2,3,5-三氯苯酚和2,4,5-三氯苯酚3个同分异构体不能完全分离,而采用非极性色谱柱(DB-5MS),该3个化合物基本能够分开;③10种含氯苯酚化合物在DB-5MS色谱柱上可以得到完全分离。因此,选择非极性色谱柱DB-5MS来分离10种含氯苯酚化合物,后经色谱条件优化而确定1.3节色谱-质谱分析条件。



1—2,4,6-三氯苯酚;2—2,3,6-三氯苯酚;
3—2,3,5-三氯苯酚;4—2,4,5-三氯苯酚;
5—2,3,4-三氯苯酚;6—3,4,5-三氯苯酚;
7—2,3,5,6-四氯苯酚;8—2,3,4,6-四氯苯酚;
9—2,3,4,5-四氯苯酚;10—五氯苯酚

图1 含氯苯酚乙酸酯的总离子流色谱图

2.4 线性关系与方法检出限

称取相同基质的空白试样6份,分别加入适量的标准工作溶液,制成10种质量浓度依次为5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的含氯苯酚化合物样品,按1.4中所述方法进行测定,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线,计算线性回归方程及相关系数,结果如表5所示;再往空

白试样中添加一系列浓度的含氯苯酚化合物混合标准溶液,依据信噪比($S/N = 10$)测定方法检出限,结果表明,10种含氯苯酚化合物的检出限均低于1.0 mg/kg 。

表5 线性关系与方法检出限

| 名称 | 回归方程 | 相关系数 (R^2) | 检出限/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) |
|--------------|-----------------------|-------------------|--|
| 2,4,6-三氯苯酚 | $Y = 48000X - 7660$ | 0.9997 | 0.01 |
| 2,3,6-三氯苯酚 | $Y = 41300X - 8010$ | 0.9996 | 0.02 |
| 2,3,5-三氯苯酚 | $Y = 36800X - 11300$ | 0.9996 | 0.02 |
| 2,4,5-三氯苯酚 | $Y = 51000X - 18100$ | 0.9999 | 0.07 |
| 2,3,4-三氯苯酚 | $Y = 43100X - 14100$ | 0.9998 | 0.03 |
| 3,4,5-三氯苯酚 | $Y = 538000X - 18100$ | 0.9997 | 0.03 |
| 2,3,5,6-四氯苯酚 | $Y = 23300X - 6590$ | 0.9996 | 0.04 |
| 2,3,4,6-四氯苯酚 | $Y = 34900X - 9180$ | 0.9998 | 0.04 |
| 2,3,4,5-四氯苯酚 | $Y = 29900X - 18000$ | 0.9997 | 0.05 |
| 五氯苯酚 | $Y = 24600X - 12000$ | 0.9996 | 0.04 |

2.5 回收率和精密度

选取具有代表性的纺织品试样进行回收率和精密度试验,每个试样取18份(分3个添加水平,6个重复;3个添加水平的10种含氯苯酚化合物混标终质量分数依次为1.0、5.0、20.0 mg/kg)。按1.2和1.3中所述的方法处理后进行测定,结果如表6所示。试验结果表明:在添加质量分数为1.0~20.0 mg/kg 范围内,纺织品中各含氯苯酚的回收率在88.4%~103.6%之间,相对标准偏差为5%。

表6 回收率和精密度

($n = 6$)

| 名称 | 添加水平/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 测定回收率/% | | | | | | 平均回 收率/% | RSD/% |
|------------|---|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| 2,4,6-三氯苯酚 | 1.0 | 90.2 | 92.3 | 92.5 | 96.8 | 93.3 | 91.9 | 92.8 | 2.37 |
| | 5.0 | 96.8 | 91.3 | 91.1 | 99.2 | 93.8 | 93.1 | 94.2 | 3.40 |
| | 20 | 95.2 | 93.7 | 89.2 | 88.4 | 91.3 | 94.6 | 92.1 | 3.12 |
| 2,3,6-三氯苯酚 | 1.0 | 100.2 | 96.8 | 102.9 | 102.3 | 97.2 | 101.4 | 100.1 | 2.60 |
| | 5.0 | 91.3 | 98.0 | 92.8 | 91.8 | 91.7 | 97.2 | 93.8 | 3.20 |
| | 20 | 92.5 | 91.7 | 93.1 | 94.2 | 95.3 | 88.2 | 92.5 | 2.66 |
| 2,3,5-三氯苯酚 | 1.0 | 102.6 | 103.4 | 102.4 | 96.3 | 99.3 | 95.5 | 99.9 | 3.42 |
| | 5.0 | 96.3 | 98.3 | 92.7 | 92.3 | 91.8 | 92.0 | 93.9 | 2.91 |
| | 20 | 89.0 | 85.7 | 96.4 | 86.7 | 91.0 | 90.0 | 89.8 | 4.23 |
| 2,4,5-三氯苯酚 | 1.0 | 103.4 | 108.6 | 100.4 | 100.2 | 102.2 | 106.5 | 103.6 | 3.27 |
| | 5.0 | 100.0 | 95.2 | 101.2 | 96.4 | 92.4 | 101.1 | 97.7 | 3.69 |
| | 20 | 92.1 | 99.0 | 89.8 | 92.7 | 93.4 | 92.4 | 93.2 | 3.30 |
| 2,3,4-三氯苯酚 | 1.0 | 93.4 | 92.6 | 93.4 | 98.6 | 95.1 | 96.2 | 94.9 | 2.37 |
| | 5.0 | 95.6 | 97.3 | 100.3 | 98.9 | 102.7 | 95.6 | 98.4 | 2.85 |
| | 20 | 95.3 | 94.1 | 93.0 | 90.0 | 92.8 | 86.3 | 91.9 | 3.56 |

续表

| 名称 | 添加水平/ (mg·kg ⁻¹) | 测定回收率/% | | | | | | 平均回 收率/% | RSD/% |
|--------------|---------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| 3,4,5-三氯苯酚 | 1.0 | 90.2 | 92.6 | 91.8 | 97.1 | 92.8 | 93.2 | 93.0 | 2.46 |
| | 5.0 | 103.2 | 98.3 | 97.6 | 102.4 | 96.5 | 103.4 | 100.2 | 3.09 |
| | 20 | 86.9 | 88.1 | 90.4 | 91.5 | 87.2 | 86.4 | 88.4 | 2.34 |
| 2,3,5,6-四氯苯酚 | 1.0 | 91.1 | 97.0 | 92.6 | 91.8 | 98.2 | 90.7 | 93.6 | 3.43 |
| | 5.0 | 95.8 | 102.3 | 101.8 | 104.5 | 103.9 | 100.2 | 101.4 | 3.11 |
| | 20 | 91.0 | 96.0 | 89.4 | 86.6 | 91.5 | 93.7 | 91.4 | 3.59 |
| 2,3,4,6-四氯苯酚 | 1.0 | 90.5 | 92.5 | 95.3 | 89.7 | 96.4 | 93.7 | 93.0 | 2.83 |
| | 5.0 | 91.7 | 90.4 | 86.7 | 95.6 | 92.6 | 85.2 | 90.4 | 4.27 |
| | 20 | 98.3 | 92.7 | 96.3 | 96.4 | 102.3 | 101.1 | 97.9 | 3.59 |
| 2,3,4,5-四氯苯酚 | 1.0 | 101.7 | 103.0 | 97.2 | 101.6 | 98.8 | 97.3 | 99.9 | 2.49 |
| | 5.0 | 92.5 | 91.7 | 93.1 | 94.2 | 95.3 | 88.2 | 92.5 | 2.66 |
| | 20 | 103.2 | 100.6 | 98.4 | 101.6 | 98.7 | 103.5 | 101.0 | 2.15 |
| 五氯苯酚 | 1.0 | 98.6 | 100.4 | 99.0 | 96.8 | 102.5 | 97.6 | 99.2 | 2.07 |
| | 5.0 | 89.7 | 92.4 | 94.1 | 93.4 | 95.6 | 83.9 | 91.5 | 4.61 |
| | 20 | 92.4 | 95.0 | 89.0 | 96.0 | 98.4 | 96.4 | 94.5 | 3.54 |

2.6 实际样品的检测

选取超市中9个待售的纺织品(纺织面料、领衬、皮革),按照前处理和仪器条件进行上机测定,结果如表7所示。结果表明:9个试样中,检出阳性试样4个,阳性检出率为44.44%;4个不同用途的纺织品阳性试样中,10种含氯苯酚化合物残留量有所差异,其中皮革中含氯苯酚化合物的残留量较高,尤其是2,3,5-三氯苯酚残留量高达32.5 mg/kg,这表明皮革中含有较多的残留含氯苯酚化合物。

表7 实际样品的检测 (mg/kg)

| 检测项目 | 领衬 | | | 皮革 | | | 纺织面料 | | |
|--------------|----|---|------|----|------|------|------|---|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 2,4,6-三氯苯酚 | — | — | 0.3 | — | 11.8 | 27.1 | — | — | 0.3 |
| 2,3,6-三氯苯酚 | — | — | — | — | 21.3 | — | — | — | 0.1 |
| 2,3,5-三氯苯酚 | — | — | 1.2 | — | 32.5 | 0.2 | — | — | 0.3 |
| 2,4,5-三氯苯酚 | — | — | 1.6 | — | 12.1 | 0.4 | — | — | 0.1 |
| 2,3,4-三氯苯酚 | — | — | — | — | 5.1 | — | — | — | 0.1 |
| 3,4,5-三氯苯酚 | — | — | 2.7 | — | — | — | — | — | 0.5 |
| 2,3,5,6-四氯苯酚 | — | — | 4.1 | — | — | — | — | — | 0.3 |
| 2,3,4,6-四氯苯酚 | — | — | — | — | 0.4 | — | — | — | 0.6 |
| 2,3,4,5-四氯苯酚 | — | — | 23.7 | — | — | — | — | — | 0.2 |
| 五氯苯酚 | — | — | — | — | 0.3 | 1.7 | — | — | — |

注:“—”表示测定值低于检出限,即未检出。

3 结论

利用气相色谱-质谱法(GC-MS)建立了纺织品中10种含氯苯酚化合物的检测技术。纺织品中10种含氯苯酚化合物经甲醇萃取,提取液在碳酸钾溶液环境中经乙酸酐乙酰化后以正己烷萃取,经DB-5MS型毛细管气相色谱柱分离,获得良好的分离效果,通过质谱进行定性,标准工作曲线进行定量。通过对方法回收率、精密度、检出限等指标的研究,结果表明,该方法具有前处理简单,回收率高,精密度好,检出限低等特点,可为纺织品中10种含氯苯酚化合物的含量测定提供准确有效地检测方法,为政府相关行政监督部门提供技术支持。

参考文献

- [1] 刘谦光,陈战国,高永吉,等. 高效液相色谱法测定皮革中五氯苯酚的残留量[J]. 化学世界,1991,(11):503-505.
- [2] 谢正瑞,刘晓暄. 气相色谱测定皮革与纺织品中五氯苯酚的研究[J]. 测试技术学报,2013,27(4):331-335.
- [3] 杨映华,刀建华,杨桂华,等. 气相色谱法测定橡胶木材中五氯苯酚残留量[J]. 广东化工,2015,42(3):127-128.
- [4] European Committee for Standardization. CEN/TR 14823:2003 Durability of wood and wood-based products-Quantitative determination of pentachlorophenol in wood-Gas chromatographic method[S]. London: British Standards Institution,1993.
- [5] 李中皓,唐纲岭,边照阳,等. 气相色谱/质谱联用测定纸质材料中五氯苯酚的残留量[J]. 现代食品科技,2012,28(12):1818-1821. ■