

衍生气相色谱法测定纺织品中的游离甲醛

顾娟红, 朱振华, 陈军, 柳艳

(苏州出入境检验检疫局, 江苏苏州 215104)

摘要:建立了纺织品中游离甲醛的水萃取-衍生-气相测定的方法:试样剪碎后置于蒸馏水中,于(40±2)℃下萃取(60±5)min,萃取液经2,4-二硝基苯肼衍生后进行气相分析电子捕获检测器(ECD)测定。方法的检出限为0.01mg/L,线性范围在0.01~1.662mg/L,线性相关系数 r 为0.9998;相对标准偏差为2.2%~3.47%,平均回收率在95.3%~98.7%。

关键词:测试;甲醛;气相色谱法;纺织品

中图分类号:X82

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2011)01-0029-02

低碳时代对消费品的品质要求正逐渐扩展到以生态健康安全为主的要素中。甲醛作为常用交联剂,广泛应用于纯纺或混纺产品(包括部分真丝产品),从而赋予纺织品防缩、抗皱、免烫和易去污等功能。但是,甲醛残留量超标可导致消费者在穿着或使用过程中暴露于部分未交联或水解产生的游离甲醛,进而对人体健康造成损害^[1]。甲醛含量作为纺织品中日益受到业界及公众关注的质量安全指标,同时也成为纺织品贸易“绿色贸易壁垒”的重要内容,各国的法规或标准均对甲醛含量做了严格的限定。

文献显示,纺织品中甲醛残留的标准化定量分析方法常采用比色法^[2,3]、气相色谱法^[4,5]和液相色谱法^[6,7]等。其中以乙酰丙酮比色法最多。尽管该方法具有灵敏度高、重现性好的特点,但也存在一定的不足,尤其易受酚、SO₂、其他醛类、胺以及有色物质的干扰,若提取液颜色处于比色法检测波长范围即会产生严重干扰,难以准确测定目标化合物的含量,对低含量样品的结果偏差尤大。针对这些问题,本文采用衍生-GC(ECD)法测定纺织品中的甲醛含量。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:Agilent6890 配备电子俘获检测器(ECD);色谱柱:HP-5(30m×0.32mm×0.25μm, Agi-

lent公司);岛津UV1250 紫外可见分光光度计;振荡水浴锅;涡旋仪;医用离心机。

试剂:甲醛标准水溶液 10.4 mg/mL(国家标准物质研究中心),使用时逐级稀释至所需浓度;二次重蒸水;1mg/mL 2,4-二硝基苯肼(DNPH);称取100 mg 2,4-二硝基苯肼(A.R.)溶于24 mL浓盐酸中,加水定容至100 mL;二氯甲烷,环己烷,正己烷,分析纯。

1.2 色谱条件

进样口温度240℃,检测器(ECD)温度260℃,HP-5色谱柱,(程序升温)120℃以30℃/min升至240℃,恒温5min;氮气流量(恒流)1.0 mL/min;分流比30:1;进样量2.0 μL。

1.3 标准曲线的绘制

用甲醛标准储备溶液,配制成0.05、0.104、0.208、0.832、1.248、1.662 mg/L的甲醛标准系列,各取2.00 mL置于具塞比色管中,加入1.0 mL 2,4-二硝基苯肼溶液,置于60℃水浴30 min,然后在流水中快速冷却,加入2.0 mL环己烷,涡旋、振荡1 min。取环己烷层2.0 μL进样,测量保留时间及峰面积每种浓度重复测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。

1.4 样品的测定

称取剪碎后的纺织品样品1.00 g,分别放入250 mL带塞碘量瓶中,加入100.00 mL蒸馏水,盖紧塞子,放进(40±2)℃水浴(60±5)min,每5 min摇瓶一次,冷却至室温,用2号玻璃漏斗过滤至小

烧杯中。然后按 1.3 方法处理测定。

2 结果与讨论

2.1 衍生剂用量的影响

分别取 2.00mL 0.832mg/L 甲醛标准溶液, 测试 DNPH 用量分别为 0.2、0.6、0.8、1.0、2.0mL 时对测定结果的影响。由图所示可知, 当 DNPH 用量在 0.6~2.0mL 时, 峰面积最大且基本保持稳定, 为保证高含量样品中甲醛的衍生反应进行完全, 实验选定 DNPH 用量为 1mL。

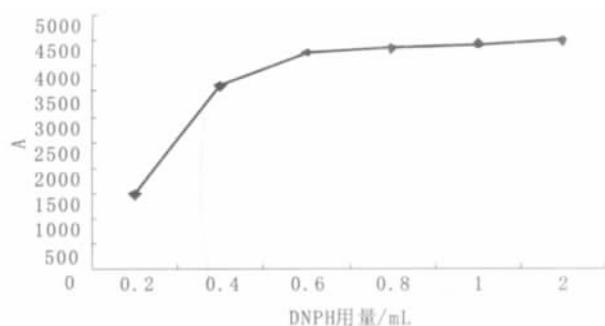


图1 衍生剂用量对测定结果的影响

2.2 萃取条件的选择

通过三因素三水平的正交实验, 即萃取剂为正己烷、环己烷和二氯甲烷; 萃取剂用量 1.00、2.00 和 3.00 mL; 涡旋时间 1、2 和 5 min。实验结果显示: 萃取剂用量越大, 涡旋时间越长, 测定结果越大, 即均呈递增趋势, 但增大幅度不大; 综合考虑试剂毒性、对目标化合物的干扰及时间等因素, 选择用 2 mL 正己烷为萃取剂, 涡旋 1 min。

2.3 干扰试验

取乙醇、乙醛、丙酮、活性黄 3RS 等四种物质进行干扰试验, 将其分别配置成 0.5 mg/mL 溶液后加入甲醛标准溶液进行测定。结果如下。

表1 干扰试验结果

干扰物	标准加入量/(mg·mL ⁻¹)	实测值/(mg·mL ⁻¹)	回收率/%
乙醇	0.3	0.292	97.3
乙醛		0.286	95.2
丙酮		0.289	96.2
活性黄 3RS		0.284	94.8

2.4 衍生物萃取后的稳定性

取浓度为 0.416 mg/L 和 2.08 mg/L 的甲醛标准溶液, 按 1.3 标准曲线的绘制步骤衍生、萃取后在冰箱中放置, 并于萃取后的 0、24、72 和 120 h 分别测定, 结果表明, 样品衍生萃取后于冰箱中放置 120 h 分析, 含量仅下降 1.7%。可见该衍生物

的稳定性很好。但为保证测定结果的可靠性和可比性, 应尽快测定。

2.5 方法的线性关系、检测限

在本方法确定的实验条件下, 以峰面积(A)和浓度(C)作定量工作曲线, 得到目标化合物的浓度对响应峰面积值的线性关系。线性回归方程为: $y = 2849.9x + 61.204$, 线性相关系数 r 为 0.9998。当甲醛浓度为 0.05 mg/L 时, 目标化合物仍有很大的吸收峰, 以取样量 1.00 g 计算, 对样品的检出量为 5 mg/kg。目前纺织品上甲醛残留的最高标准为不得检出 (即小于 20 mg/kg), 故此方法完全满足要求。



图2 甲醛标准曲线

2.6 方法的回收率和精密度

在已知含量的样品中加入甲醛标准溶液衍生萃取后测定, 回收率结果见表:

表2 方法的回收率和精密度 (n=6)

	本底测量值 /(mg·L ⁻¹)	标准加入量 /(mg·L ⁻¹)	测得总值 /(mg·L ⁻¹)	平均 回收率/%	相对标准 偏差/%
1	0.408	0.208	0.615±0.013	98.7	2.20
2		1.04	1.408±0.024	95.3	3.47

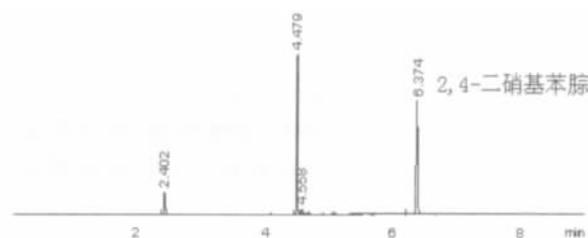


图3 加标色谱图

3 结论

利用 2,4-二硝基苯胺作衍生剂, 在酸性条件下与纺织品中游离水解释的甲醛反应生成腙, 经正己烷萃取后以配置 ECD 检测器的气相色谱仪测定衍生物, 间接测定甲醛含量。该法与国标比色法相比, 具有检测限低、衍生物稳定、抗干扰能力强、操作简便、快速等优点。方法的检出限为 0.01 mg/L, 线性范围在 0.01~1.662mg/L, 线性相关系数 r

(下转第 33 页)

表 3 各处理单元的处理效果表

处理单元	mg/L				
	COD _{Cr}	BOD ₅	NH ₃ -N	总 P	SS
原水	9000	4000	800	20	1200
格栅+固液分离机	7200	3200	720	18	850
厌氧沼气池	3600	1600	860	15	800
初沉池	3000	1350	780	12	520
一级 A/O	1100	480	240	7	350
二级 A/O	380	170	70	4	240
二沉池	300	140	60	3	140
终沉池	250	110	55	2	90
总出水	220	90	50	1.5	70
总去除率/%	97.6	97.8	93.8	92.5	94.2

4 经济分析

该工程总投资为 133 万元,运行费用为 2.18 元/m³·废水;主要包括电费、药剂费和人工费。电费 1.26 元/m³·废水;药剂费元/m³·废水;人工费:0.67 元/m³·废水。

5 结论

(1)A/O 工艺配合微生物固定化技术,兼具活性污泥与生物膜法两种处理过程,好氧池中装填了聚氨酯网泡形高分子聚合载体填料,使微生物的生存环境变成了以生物膜和活性污泥两种方式组成的新的生态系统,构成了一个悬浮好氧型、附着好氧型、附着兼氧型和附着厌氧型的多种不同活动能力、呼吸类型、营养类型的微生物系统,为微生物创造了更丰富的生存形式,保证了对污染物的稳定高效去除。

(2)微生物固定化技术融入生物脱氮工艺后,

(上接第 30 页)

为 0.9 998;相对标准偏差为 2.2%~3.47%,平均回收率在 95.3%~98.7%。

参考文献

- [1]Wiglusz R, Sitko E, Jarnuszkiewicz I. Formaldehyde release from furnishing fabrics; Effect of ageing, temperature and air humidity[J]. Bull Inst Marit Trop Med Gdynia 1991; 42(1-4):51-63.
- [2] 国际标准化组织纺织品检测标准 ISO 14184-1:1998, Textiles-determination of formaldehyde-part 1: free and hydrolyzed formaldehyde(water extraction method)[S].

使得生化池内的生物量大大提高,而且经过驯化的脱氮细菌脱氮效率更高,弥补了生物脱氮处理高氨氮污水水力停留时间长、去除效率不高的缺点。

(3)该工艺对于高浓度养殖废水有机污染物最高去除率可达 90%以上,比一般活性污泥法提高功效 1/3,并且生化停留时间大大缩短,可减少工程面积与投资。

(4)固定化微生物技术可保持生化池内的微生物浓度和活性,具有纯化并保持高效菌种、固液分离效果好等优势,保证了系统的处理效率与稳定性,同时污泥产量低,减轻了后续污泥处置的负担。

参考文献

- [1] 黄金臣,李全振. 养殖水体中氨氮的存在、危害及控制[J]. 河北渔业, 2006, 2:38.
- [2] 董乔仕. 养殖水体氨氮的危害及改良[J]. 齐鲁渔业, 2002, 19(9): 10.
- [3] 冯义彪. 高氨氮废水处理技术方法选择[J]. 海峡科学, 2009, 6:54~56.
- [4] 唐渭, 苏凤, 曾晓东. 固定化微生物废水处理及进展[J]. 环境研究与监测, 2006, 19(1):8~10.
- [5] 王磊, 兰淑澄. 固定化硝化菌去除氨氮的研究 [J]. 环境科学, 1997, 3(18):18~23.
- [6] 王磊, 兰淑澄. 微生物固定化技术在污水生物脱氮中的应用[J]. 环境科学, 1995, 16(6):76~78.
- [7] 任海波, 汝少国, 赵书国, Haruo Saida. 养殖废水固定化微生物脱氮技术研究进展[J]. 海洋科学, 2004, 28(4):66~69.

[3]GB/T 2912.1-2009 纺织品 甲醛的测定第 1 部分: 游离水解的甲醛(水萃取法)[S].

- [4] 隋雪燕, 李雪梅, 张宗雁. 纺织品中游离甲醛的气相色谱分析[J]. 分析化学研究简报, 2002, 30(11): 1333~1336.
- [5] 王佰华, 张薇君. 衍生-气相色谱法测定水产品中的游离甲醛[J]. 分析试验室, 2007, 26(3):88~90.
- [6] Jones S B, Terry C M. Anal Chem., 1999, 71: 4030~4033.
- [7] Kaminski J, Atwal A, Mahadevan D. J. Liquid Chromatogr., 1993, 16(5):521~526.