

高效测定纺织品中甲醛含量方法的研究

胡建兰, 秦鑫, 顾虎

(杭州市质量技术监督检测院, 浙江 杭州 310019)

摘要:研究了用超声辅助柱前衍生-高效液相色谱法(UA-HPLC)直接测定纺织品中甲醛含量的可行性。以2,4-二硝基苯肼乙腈溶液-乙酸铵缓冲液为反应液,样品于40℃下衍生反应30 min,快速冷却后直接进行HPLC分析。在印花针织汗布、粘合衬布料两种基质中分别添加5、20、50、100 mg/kg四个浓度水平的甲醛,其回收率在83%~108%,相对标准偏差($n=6$) $<5\%$;此方法的定量限(以信噪比 $S/N>10$ 计)为3 mg/kg。该法具有快速、简便,重现性好特点,适用于纺织品中甲醛含量的测定。

关键词:高效液相色谱法;柱前衍生;超声辅助;甲醛测定;纺织品

中图分类号:TS190.92

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2013)03-0054-03

甲醛已被世界卫生组织确认为致癌和致畸物质,在我国有毒化学品控制名单上高居第二位^[1];纺织品中甲醛的测定已成为基本要求。随着测试需求的不断上升,简便、准确的检测方法尤为重要。甲醛通常需要衍生后才能进行分光光度分析和色谱检测,2,4-二硝基苯肼作为一种较稳定的甲醛衍生剂被广泛用于甲醛的色谱测定^[2-6]。目前国标GB/T 2912-2009中甲醛的测定需要进行2 h的萃取,然后再衍生化反应后测定;故该法耗时长,在实际检测过程中效率较低。本文旨在研究建立一种准确、高效测定纺织品中甲醛的方法,通过对甲醛和2,4-二硝基苯肼衍生条件和色谱测定条件的研究,建立了超声辅助柱前衍生-高效液相色谱法(UA-HPLC)直接测定纺织品中的甲醛含量。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

1200型高效液相色谱仪配DAD检测器(Agilent公司)。甲醛标准溶液(100 mg/L);2,4-二硝基苯肼(DNPH);乙腈。实验所用试剂为分析纯,所用水为超纯水;样品若干。

DNPH的衍生剂配制:称取适量DNPH配制,用含10%醋酸的乙腈配制1.0 g/L的溶液。乙酸铵缓冲液的配制(pH值=4):配制0.1 mol/L的乙酸铵溶液,用乙酸调节pH值至4.0。衍生液的配制:取上述配制好的DNPH衍生剂溶液与乙酸铵缓冲液按60:40的体积比混合。

1.2 样品前处理

称取样品1.0 g,剪成5 mm×5 mm置于具塞反应瓶中,定量加入20 ml衍生液于40℃下衍生反应30 min,快速冷却后取提取液过0.45 μm微孔滤膜,滤液供HPLC分析。

1.3 色谱条件

色谱柱:Agilent C₁₈色谱柱(250 mm×4.6 mm,5 μm);流动相:乙腈-水(65:35,v/v);流速:1.0 ml/L;柱温:30℃;检测波长:355 nm;进样量:10 μl。

2 结果与讨论

2.1 衍生萃取条件的优化

2.1.1 反应介质的选择

由于2,4-二硝基苯肼(DNPH)在弱酸性条件下会析出晶体,故在本反应中加入乙腈,并研究了乙腈用量对衍生效率的影响。

通过对三个不同浓度水平(A、B、C分别为5、20、50 mg/kg)的测试结果显示,随着乙腈用量的增加,衍生效率(衍生化效率按甲醛完全反应为100%)不断提高,但当乙腈用量高于60%之后,衍生效率基本处于水平波动状态,如图1所示。因此实验选择乙腈与缓冲液之比为60:40。

2.1.2 pH值的影响

取0.10 ml甲醛标准溶液,分别采用乙腈-乙酸铵缓冲液(pH值=2;60:40,v/v)、(pH值=4;60:40,v/v)、(pH值=7;60:40,v/v)配制的DNPH溶液定容至20 ml于40℃下衍生反应,甲醛衍生物峰面积与衍生时间的曲线如图2所示。

收稿日期:2013-03-07;修回日期:2013-05-02

作者简介:胡建兰(1979-),女,浙江温州人,助理工程师,主要从事纺织服装产品的质量检测,E-mail:hujl@hzzjy.net。

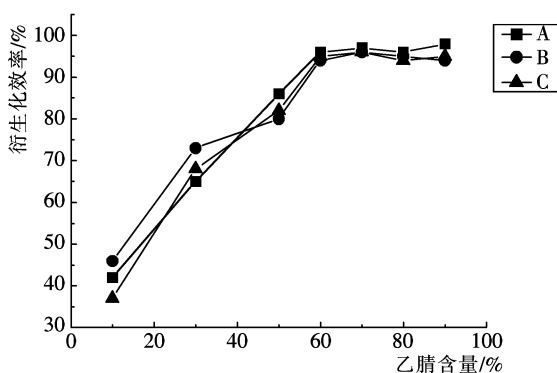


图1 不同乙腈含量下的甲醛衍生化率

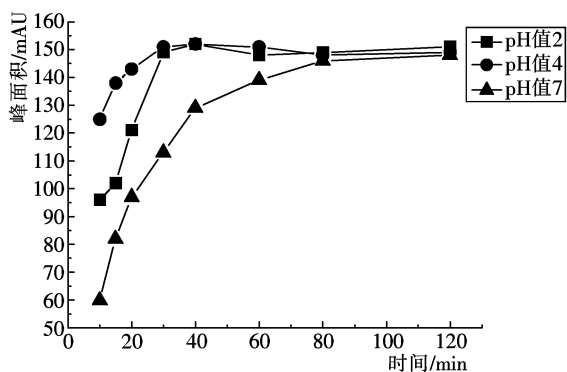


图2 在不同pH值下甲醛衍生物的峰面积随衍生时间的变化

2.1.3 反应温度和反应时间的影响

取0.10 ml 甲醛标准溶液,用乙腈-乙酸铵缓冲液(pH值=4;60:40,v/v)定容至20 ml,在20、40、60和80℃进行实验对比。如图3所示,在20℃反应需要100 min才能达到平衡,3 h内没有明显变化。随着反应温度的提高,衍生化速率提高。60和80℃在10 min就达到平衡;20 min后出现下降现象;40℃衍生化较为缓和,30 min可达到平衡,在150 min内基本保持不变。

2.2 校正曲线、检出限和回收率

在该方法所确定的实验条件下,甲醛标准溶液的质量浓度 X 在0.5~15.0 mg/L范围内与其峰面积 Y 呈现良好的线性关系:

$$Y = 196X + 12.3 \quad (R^2 = 0.99997)$$

选择印花针织汗布和粘合衬布料两种基质,分别添加5、20、50、100 mg/kg四个浓度水平的甲醛,平行测定6次,甲醛的回收率在83%~108%,相对标准偏差(RSD)<5%,方法的定量限(以信噪比 $S/N > 10$ 计)为3 mg/kg。图4为(a)印花针织汗布和(b)粘合衬布料添加50 mg/kg浓度水平标准添加色谱图。

2.3 方法对比

在纺织品甲醛的测定标准 GB/T 2912-2009 中

采用紫外-可见分光光度法和高效液相色谱法都要求先将样品在40℃萃取2 h,再衍生后测定。紫外-可见分光光度法中干扰性大,高效液相色谱方法虽测试准确,可前处理需要进行2 h的萃取,耗时长。本方法不仅在精确度和检测限方面可满足要求,且所用时间短,操作简便。

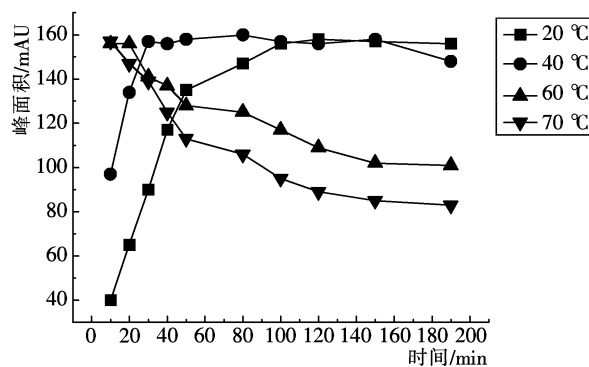
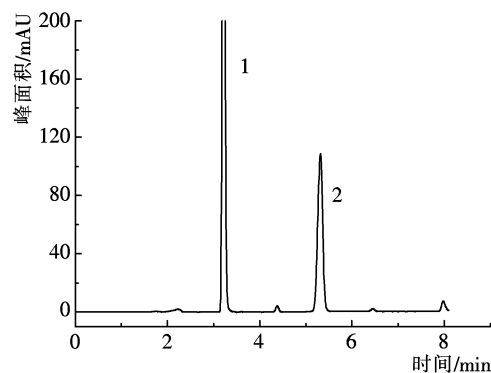
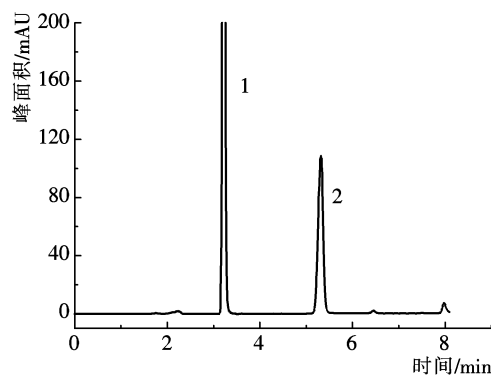


图3 在不同温度下甲醛衍生物的峰面积随衍生时间的变化



(a)印花针织汗布



(b)粘合衬布料

图4 两种布料添加甲醛50 mg/kg样品的色谱图

2.4 实际样品测试对比

取甲醛阳性面料三份,样品1为印花针织汗布,样品2为粘合衬布料,样品3为经免烫树脂整理面料;分别采用GB/T 2912-2009中紫外-可见分光光度法和

高效液相色谱法与本方法进行对比实验,结果见表1。由表1可看出,本方法符合GB/T 2912—2009中的要求。

表1 不同方法检测结果比较

项 目	紫外-可见分光光度法	高效液相色谱法	本方法
样品1	86	81	80
样品2	134	121	123
样品3	207	192	189

3 结论

本研究提出的新方法采用以2,4-二硝基苯胍乙腈溶液-乙酸铵缓冲液(pH值=4;60:40,v/v)为反应液,40℃下衍生反应30min,快速冷却后直接进行

HPLC分析纺织品的甲醛含量。此方法快速、简便、重现性好,不仅在检测要求上满足标准,且所用溶剂量少,较适合纺织品甲醛含量的测定。

参考文献:

- [1] 吕春华,黄超群,陈梅,等.柱前衍生-萃取阻断反应-高效液相色谱法测定化妆品中游离甲醛[J].色谱,2012,30(12):1287-1291.
- [2] 张存玲,于剑,翟敏德.居室空气中甲醛的气相色谱法分析[J].色谱,1998,16(4):363-364.
- [3] 殷茂荣,王勤,张存玲,等.高效液相色谱法测定水发海参中掺甲醛[J].理化检验-化学分册,2001,37(7):311-312.

Analysis of the Efficient Formaldehyde Content Determination Method in Textile

HU Jian-lan, QIN Xin, GU Hu

(Hangzhou Institute of Test and Calibration for Quality and Technology Supervision, Hangzhou 310019, China)

Abstract: The feasibility of ultrasound assisted pre-column derivatization-high performance liquid chromatography (UA-HPLC) used to directly determine the formaldehyde content in textile was studied. The formaldehyde content of the solution was determined by HPLC with 2,4-dinitrophenylhydrazine in acetonitrile-ammonium acetate buffer solution as reaction solution for 30 min at 40℃. The test results showed that the recoveries was 83%~108% at the formaldehyde spiked levels of 5, 20, 50, 100 mg/kg in printed knitted sample and interlining fabric sample, and the relative standard deviations ($n=6$) were less than 5%. The limit of quantification of the formaldehyde in textile was 3 mg/kg. The methods had the advantages of fast, simple and good accuracy and met the requirements of formaldehyde determination in textile.

Key words: high performance liquid chromatography(HPLC); pre-column derivatization; ultrasound assisted; formaldehyde determination; textile

(上接第53页)

参考文献:

- [1] 李晓春. 纺织品印花[M]. 北京:中国纺织出版社,2002. 8.
- [2] 余一鄂. 涂料印染技术[M]. 北京:中国纺织出版社,2003. 4.
- [3] 刘国良. 染整助剂应用测试[M]. 北京:中国纺织出版社, 2005. 1.

- [4] 赵香. 染整工艺学(第二分册)[M]. 北京:中国纺织出版社,2005. 4.
- [5] 王菊生. 染整工艺原理(第四册)[M]. 北京:中国纺织出版社,2000. 7.
- [6] 孙文章,江亦李,蔡再生,等. 水性聚氨酯粘合剂在涂料印花中的应用[J]. 印染助剂,2001,(6):20.
- [7] 肖金秋. 含多羧酸基团黑色染料在棉纤维上的染色研究[D]. 大连:大连理工大学,2008.

Analysis of the Effect Factors of Cotton Fabric Pigment Printing

LIU Jiong, WU Zhi-yun

(Light Industry and Textile College, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010080, China)

Abstract: The influences of pigment printing process of curing temperature, curing time, amount of additives and printing pH value on the cotton fabric printing property and color fastness were investigated. The pigment printing effects of modifier on cotton fabric were studied. The results showed that the optimal cotton pigment printing process was cross-linking agents amount of 3%, adhesive amount of 15%~20%, curing temperature of 130℃ and curing time of 2 min from the analysis of experiment data.

Key words: cotton fabric; pigment printing; color fastness; handle feeling; process optimization