

振荡提取-离子色谱法测定纺织品中 AOX 含量的方法探讨

沈锦玉¹, 朱红梅², 孙杰¹

(1. 国家纺织服装产品质量监督检验中心(浙江桐乡), 浙江 桐乡 314500;

2. 浙江经纬公证检验行有限公司, 浙江 桐乡 314500)

摘要:设计了一种纺织品中可吸附有机卤化物(AOX)的振荡提取-离子色谱法测试方法。该方法以超纯水(50 ml)为溶剂, 25 °C 恒温振荡提取 60 min 进行前处理, 定容至 100 ml 取得水样, 用硝酸调整水样的 pH 值至 2 以下, 然后采用柱吸附法处理提取液和液体样品, 最后利用离子色谱分析技术进行检测, 得到纺织品中的 AOX 含量值。试验结果表明该方法简单、可靠, 具有高精密度、低相对误差的特点, 适用于实际工作中纺织品中 AOX 含量的快速检测。

关键词:振荡; 离子色谱; 纺织; AOX

中图分类号: TS107

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2018)04-0033-04

AOX(adsorbable organic halogens)是可吸附有机卤化物的英文缩写, 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, 1976 年首次被提出, 用来表述溶解在水中且能被活性炭吸附的一类有机卤化物^[1]。1997 年美国环保局公布的大约 70 种环境激素中, 含卤素的占了 38 种。纺织品上 AOX 的来源比较复杂, 由于原料、工艺和应用功效的不同, 纺织品上 AOX 的来源和种类也存在较大的差异, 例如阻燃剂、杀虫剂、防霉剂、干洗剂、漂白剂、羊毛脱脂剂、染色载体和荧光增白剂等^[2], 这些有机卤化物在改善织物性能的同时, 也可能对环境造成危害。有一些品种由于不易生物降解, 是持久性的生物累积性有毒物质, 且具有亲油性, 所以极易积存于人体和动物的脂肪组织内, 并且具有较长的半衰期, 会对人类和动物造成伤害, 部分 AOX 类物质已经被证实具有潜在致癌和致突变性, 并以多种方式对环境构成危害^[3-5]。

国际上很早已开始出台 AOX 在废水中的排放标准及相关法规, 如 1987 年德国联邦废水法(Federal Effluent Law)规定 AOX 的直接排放标准为不得超过 100 μg/L, 间接排放标准不得超过 0.5 mg/L。2012 年我国发布《纺织染整工业水污染物排放标准》等 4 项国家强制标准, 较全面地规定了我国纺织工业水污染物排放控制要求。相较于废水中出台的 AOX 相关法

规, 纺织品中的类似标准、法规起步较晚, 但已引起国际上的广泛关注, 例如瑞士的“Coop Nature Line”要求纤维或织物上总的 AOX 低于 1 g/kg^[6]; 美国农业部(USDA)颁布的 Organic Standards 规定有机纺织品中 AOX 的含量小于 0.5 mg/kg; Eco-Lable 规定人造纤维织物中 AOX 含量低于 250 mg/kg。全球有机纺织品标准 2014 版 GOTS4.0 对含氯苯酚和氯化溶剂实施了禁用, 同时规定了永久性可吸附有机卤化物(AOX)的用量必须控制在 1% 以内^[7]。

AOX 作为一种潜在的对生物体有害的物质, 必须进行更好的监控和管理, 目前工业废水、自来水、土壤沉积物中的 AOX 检测方法都已标准化, 然而由于成分的复杂性及检测方法的不成熟性, 纺织品中 AOX 总量的测定至今没有实现标准化。本文研究对纺织品中 AOX 物质的检测方法及其标准化, 探索设计一种针对纺织品中的可吸附有机卤化物(AOX)的振荡提取-离子色谱法的测试方法, 为企业控制产品质量, 积极应对欧盟“纺织品生态标签”认证及其他国际贸易壁垒, 维护消费者权益等方面均具有重要意义。

1 试验部分

1.1 试验样品

样品 1[#](经复合生物酶生物整理技术处理后的纺织品), 样品 2[#](含氯剥磷剂技术处理后的纺织品), 样品 3[#](纺织品经复合生物酶生物整理技术处理后的排放水), 样品 4[#](纺织品经含氯剥磷剂处理后的排放水), 样品均由浙江雀屏纺织化工股份有限公司提供。

收稿日期: 2018-02-12

作者简介: 沈锦玉(1984-), 女, 湖南岳阳人, 硕士, 工程师, 主要从事纺织技术研究, E-mail: sjysilk@126.com。

1.2 仪器与试剂

AOX-3 卤素分析仪(杭州卓驰仪器有限公司), ICS-2100 离子色谱仪(美国热电公司)。

对氯苯酚;高锰酸钾;氢氧化钠;盐酸;硝酸;碳酸钠;硝酸钠;硼砂;氯化钠均为分析纯。活性炭(碘值小于 1 050,氯空白值小于 15 $\mu\text{g/g}$),超纯水(游离氯 $<1 \times 10^{-6}$ mg/kg),氮气(纯度 99.99%),高纯氧气(氧气纯度 $>99.95\%$)。

1.3 试验方法

1.3.1 样品采集与保存

纺织品样品选用不含氯的聚乙烯密封袋或玻璃器皿密封保存,水样使用玻璃器皿进行采样、贮存和运送样品,样品采集后即放入冷藏室密封保存。

1.3.2 纺织品中 AOX 的提取

针对纺织品中 AOX 的提取及检测方法的相关报道目前少见,本试验探索采用恒温条件下的混合振荡法进行前处理,然后提取纺织品样品中的有机卤化物,提取液经活性炭富集,对富集后活性炭进行 AOX 检测分析。

1.3.3 AOX 的测试方法

试验流程:(1)振荡提取纺织品中 AOX;(2)将滤液或水样酸化至 pH 值小于 2,过活性炭柱压滤(水样从本步骤开始试验);(3)用标准洗液将活性炭上的无机氯洗去,滤出的炭粒放入氧化铝舟,在通入氧气的情况下于 (950 ± 10) °C 高温裂解;(4)生成的卤化物气体通过吸收装置吸收;(5)用离子色谱检测吸收液中 AOX 含量,从而计算出原样中的 AOX 含量。

2 结果与讨论

2.1 提取液的系统空白试验比较

取液体试样 100 ml(人工汗液按照 GB/T 3922—2013 要求配制),加入硝酸调液体样品的 pH 值至小于 2 为止。将酸化后的样品,加压通过装有 50 mg 活性炭的吸附柱,速度控制在 2~3 ml/min,用 20 ml 硝酸钠溶液 2.1~2.3 ml/min 洗涤吸附柱。将吸附柱中的活性炭用氮气反向吹出吸附柱,全部转移入氧化铝舟中,于裂解炉中全程通氧气保持 (950 ± 10) °C 条件下进行裂解,尾气用 10 ml 硼砂吸收液吸收,用离子色谱对吸收液中的卤素离子进行测定。离子色谱可以一次性分离检测 AOCl、AOBr 和 AOI,并分别得到 3 种卤化物的总含量。

试验以检测 AOCl 为例,首先进行了提取液系统空白值测定(振荡吸附柱压滤法),分析结果见表 1。

表 1 不同提取液的系统空白值

种类	吸收液中 Cl^- 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$			平均值/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	RSD/%
	I	II	III		
超纯水	0.35	0.38	0.39	0.37	5.29
酸性汗液	1.46	1.25	1.63	1.45	13.16
碱性汗液	1.87	2.13	1.71	1.90	11.14

试验结果表明,超纯水提取时系统空白值较小,且稳定性高。不同提取液的系统空白值有明显差异,人工汗液提取时空白值较大,由于人工汗液含有高浓度的氯化钠,氯离子浓度含量较高,对于洗脱过程有一定影响,造成了检测结果的稳定差,检测值难以体现原样品中 AOX 的真实含量。

2.2 提取液空白加标回收率和精密度试验

对 3 种提取液进行系统空白试验,各取 100 ml 液体,在进行恒温振荡前,往锥形瓶中加入 1 ml 浓度为 50 $\mu\text{g/ml}$ (Cl^-)的对氯苯酚标准溶液,样品处理过程参照空白测试方法,采用吸附柱压滤法测定空白加标回收率,试验结果见表 2。

表 2 不同提取液空白回收率和精密度 单位:%

提取液种类	回收率($n=3$)			平均值	RSD
	I	II	III		
超纯水	92.5	98.2	95.3	95.3	2.99
酸性汗液	101.3	116.3	92.4	103.3	11.69
碱性汗液	123.5	102.6	112.9	113.0	9.25

试验结果表明,超纯水本底远远低于人工汗液,且回收率相对标准偏差较小,稳定性优于人工合成汗液。

2.3 提取液提取时间的影响

纺织品样品(每个试样的质量为 2 g 精确到 0.05 g,面积为 5 mm \times 5 mm 以下)中,加入 50 ml 超纯水在恒温 25 °C 条件下进行振荡,分别振荡提取不同时间,振荡提取毕,过滤,分别用 10 ml 超纯水对样品进行 3 次洗涤,洗涤液与滤液合并,定容至 100 ml。该提取液后处理参照系统空白方法,进行 AOX 测定(吸附柱压滤法),分析结果见图 1。

振荡时间对样品中 AOX 的提取率有较大的影响。图 1 显示,在振荡 20 min 时 AOX 提取增加速率明显上升,到 50 min 时达到较稳定的值。

2.4 最佳提取方案

综合考虑检测值的稳定性和减少本底的影响以及合适的提取效率,采用超纯水提取液提取方法,最佳提取技术路线:取 2 g(精确到 0.05 g)纺织品样品,加入

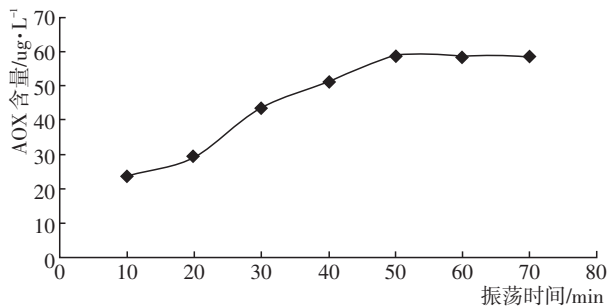


图1 振荡时间对样品中 AOX 提取率的影响

50 ml 超纯水在 25 °C 恒温条件下振荡提取 60 min, 过滤, 滤渣用超纯水 10 ml \times 3 次洗涤, 洗涤液与滤液合并定容至 100 ml, 即为水样。水样采用硝酸调 pH 值至 2 以下, 用柱吸附法进行活性炭吸附。活性炭用量为 50 mg, 过滤速度为 2~3 ml/min, 滤毕用 20 ml 硝酸钠溶液对活性炭进行洗涤。将吸附柱内活性炭用氮气反向吹出, 全部转移至氧化铝舟内, 于 (950 \pm 10) °C 通氧气条件下进行裂解, 尾气用 10 ml 硼砂溶液吸附。吸附液用离子色谱进行分析, 得到吸收液中卤离子浓度, 从而得到样品中 AOX 含量。

3 试验结果验证

3.1 回收率与精密度

按上述试验条件进行回收试验, 分别测定了 3 个浓度水平的同一样品, 每个批次平行测定 6 次, 得到试验的回收率及精密度, 结果见表 3。结果表明: 3 个浓度水平的样品平均回收率范围为 96.4%~102.6%, 精密密度为 3.9%~6.1%, 表明试验方法的准确度与精确度均较为满意。

表3 方法的回收率与精密度考察

测定项目	水平范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	测定结果/ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	回收率/ %	相对误差/ %	精密度/% (n=6)
AOCl	5	4.5	96.4	-10.0	6.1
	42	39	102.6	-7.1	3.9
	103	94	99.8	-8.7	4.8

3.2 实际样品检测

用设计的方法对 4 批次样品(纺织品及其处理后的水样)进行测试, 具体检测结果见表 4。表 4 中的 4 批次样品均检出了 AOCl 的含量值, 且其值在较大幅度内均体现出了较高的精密度及较小的相对误差。结果显示, 经过复合生物酶处理的纺织品及其排放水的 AOCl 含量, 相对于传统含氯剥鳞剂处理的样品及其排放水有明显的降低; 也反映了 AOCl 的确存在于部分纺织品及后处理的排放废水中, 因此企业有望经过工艺改进降低 AOCl 的残留。

表4 实际样品检测结果

样品编号	吸收液中 Cl ⁻ 浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$			平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	稀释因子	实测 AOCl 浓度 $/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	RSD/%
	I	II	III				
样品 1 [≠] (经复合生物酶处理后的纺织品)/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1.39	1.28	1.29	1.32	1:5	6.6	4.61
样品 2 [≠] (含氯剥鳞剂整理后的纺织品)/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	9.87	9.02	9.61	9.50	1:5	47.5	4.58
样品 3 [≠] (复合生物酶整理后的排放水)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.70	1.80	1.78	1.76	1:5	8.8	3.01
样品 4 [≠] (含氯剥鳞剂整理后的排放水)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	35.75	36.02	33.21	34.99	1:5	175.0	4.43

4 结语

设计了一种纺织品中的可吸附有机卤化物(AOX)的振荡提取-离子色谱法测试方法, 同时考察了该方法的回收率及精密度等参数, 并成功应用于实际样品检测。该方法简单、可靠, 具有高精密度、低相对误差的特点, 适用于实际工作中纺织品中 AOX 含量的快速检测, 可为纺织品相关检测方法标准的建立提供科学依据。

参考文献:

[1] 邢耀宇, 王建平, 吕铁梅, 等. 纺织品中的可吸附有机卤化物及其检测方法的研究进展[J]. 纺织导报, 2014, (3): 86

- 90.
- [2] 刘晓剑, 常丽春, 林秀军, 等. 纺织染整行业中 AOX 污染现状及来源分析[J]. 纺织导报, 2012, (6): 127-129.
- [3] 黄小娟, 沈洛夫, 姜建国, 等. 卤代物对盐藻生长抑制实验的联合效应的观察[J]. 癌变·畸变·突变, 2005, 17(1): 27-29.
- [4] 郭仁义, MANOR O, GEORLETT P. 溴系阻燃剂与环境[J]. 塑料助剂, 2006, (2): 12-17.
- [5] 孙迎雪, 张 凤, 王科理, 等. 医院污水处理中可吸附有机卤化物(AOX)及其毒性研究[J]. 环境科学, 2007, 28(10): 2 219-2 222.
- [6] 陈荣圻. AOX 与纺织品[J]. 印染, 2009, (22): 48-51.
- [7] 王 可, 马 倩. 全球有机纺织品标准 4.0 对纺织品的新要求[J]. 棉纺织技术, 2015, 43(12): 80-83.

Determination of AOX Content in Textile by Oscillation Extraction-Ion Chromatography

SHEN Jin-yu¹, ZHU Hong-mei², SUN Jie¹

(1.National Textiles and Garment Quality Supervision Inspection Center (Zhejiang Tongxiang), Tongxiang 314500, China; 2.Zhejiang Jingwei Inspector Co.,Ltd.,Tongxiang 314500, China)

Abstract: A method for the determination of absorbable organic halides (AOX) in textiles by oscillation extraction-ion chromatography was established. Using ultrapure water (50 ml) as solvent, pretreatment was carried out at a constant temperature of 25 °C for 60 minutes to obtain a water sample with a volume of 100 ml. The pH of the water sample was adjusted to below 2 with nitric acid. Liquid and liquid samples were extracted by a column adsorption method. Finally, the content of AOX in textiles was obtained by ion chromatography analysis technology. The test results showed that the method was simple and reliable, had the characteristics of high precision and low relative error. The method was suitable for the rapid detection of AOX content in textile in practical work.

Key words: oscillation; ion chromatography; textile; AOX

(上接第 32 页)

表 1 公式(5)中各参数值

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>P</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
68.988	3.275	-1.607	-0.169	420	0.856	0.214	3 580

将各参数值代入式(5),通过运算程序进行运算,得到有意义的解为 $T = -3.13 \approx -3$ 和 $T = 3.09 \approx 3$ 。从原销售数据的周期时间序列安排中可以看出:

其中 $T = -3$ 表示在从-5到5这11个周期时间序列内,从-5到-3即3个星期为一个最佳生产周期;

$T = 3$ 表示从-5到3,即9个星期为一个最佳生产周期。

根据快速反应市场的原则,取从-5到-3为一个周期,即以3个星期为一个生产周期为最佳计算结果。

表 2 不同周期时间的销售量

月 份	8 月			9 月			10 月			11 月初	
周期时间序列	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
销售量	521	524	530	541	567	574	665	652	531	525	518

故建议制造商 S-126 款秋装夹克的总体规划为从 8 月底到 11 月初的这十一个周里分 4 次:在 8 月第三个星期末之前、9 月第二个星期末之前、10 月第一个星期末之前、10 月第四个星期末之前采购面辅料、生产和配货,并根据配货计划、采购面辅料的 BOM 清单和提前期,提早进行面辅料的计算和采购,在每个配货周期前将面辅料采购进库,进行生产,并在配货实施的时

间起始点进行配货。

参考文献:

- [1] 张卫星.市场预测与决策[M].北京:北京工业大学出版社,2002.
- [2] 钱颂迪.运筹学[M].北京:清华大学出版社,1999.

Establishment of Production Inventory Model for Seasonal Clothing

YU Lin-yan

(Design Art & Fashion Institute, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

Abstract: According to the sales characteristics of seasonal clothing, the production inventory model of seasonal clothing products were established based on consideration of various production costs. The optimal production cycle was proposed for clothing manufacturers. The total cost of inventory management was minimized under the condition of meeting the sales demand.

Key words: seasonal clothing; production inventory model; sales demand