

纺织品中三氯生检测方法研究进展

林圣光,周兆懿

(上海市质量监督检验技术研究院,上海 200040)

摘要:介绍了三氯生的化学性质和危害性。比较分析了国内外现有的纺织品中三氯生检测方法,为进一步完善三氯生检测方法提供参考。

关键词:三氯生;气相色谱质谱联用仪;高效液相色谱;检测

中图分类号:TS190.92

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2015)04-0071-03

三氯生是一种广谱抗菌剂,学名“二氯苯氧氯酚”,化学分子式为 $C_{12}H_7Cl_3O_2$,又名“三氯新”、“三氯沙”等。三氯生常态为白色或灰白色晶状粉末,稍有酚臭味,不溶于水,易溶于碱液和有机溶剂。据报道,1992~1999年间,超过700种抗菌类消费品进入市场,其中绝大部分产品含有三氯生。2001年,美国人均每天约使用的三氯生为5 mg,而美国全国每天的使用量约1 500 kg。此外,对美国市售抗菌产品进行调查发现,76%的洗涤剂和29%的肥皂“抗菌性”主要通过添加三氯生和三氯卡班实现。近年来全球每天三氯生的使用量高达600~1 000 t^[1]。

1 三氯生的应用与危害

三氯生具有高效的杀菌作用,作为防腐抗菌剂被广泛添加到各种个人护理品(洗发水、肥皂、牙膏等)和日用品(鞋类,塑料服装)中,以往被认为对环境对人体高度安全,因此过去30多年来,三氯生几乎与我们每个人都有亲密的接触。鉴于此类杀菌剂的广泛使用,1974年美国FDA提出报告,建立了有关杀菌剂使用法规,规定最大允许浓度,对其使用的安全性进行评价。实验显示它对水生生物具有一定的毒性,属于一种环境激素,虽然尚未见报道三氯生对哺乳动物具有毒性,各个国家出于安全考虑还是纷纷立法对三氯生的使用进行限制,其限制范围逐步由日用化工产品、洗涤用品扩展到食品接触材料和纺织品。挪威就颁布了PoHS指令,规定纺织品中三氯生含量不得超过10 mg/kg。最近有研究显示三氯生在一定的条件下会发生光解产生强致癌物质二噁英,其大量使用对海洋生

物的影响使各国科学人员开始重点关注三氯生在水环境中的存在状态及其可能引起的不良生态效应。目前,三氯生在环境样品中的检出率相当高,几乎无处不在。一般在污水处理厂附近的鱼类等水生生物体内以及水质样本中检出率最高,甚至人类母乳中均有检出。由于三氯生及其衍生物具有亲脂性、持久性、生物累积性和生物毒性等特点,其潜在的生态环境破坏问题已经成为国内外学者广泛研究的焦点之一。

在纺织工业中,通常将三氯生混入熔融聚合物中进行纺丝,使其均匀分散在纤维内部从而得到抗菌纤维,并进一步加工成各种抗菌织物。国内有少数研究人员开始关注抗菌纺织品中的三氯生,并进行相关的探索性研究。有文献报道,已经在部分抗菌面料中检测出三氯生的存在,鉴于国内目前没有统一的纺织品检测方法标准,因此建立一种简便快速的三氯生检测方法也就成了现在的当务之急。

2 国内研究现状分析

目前三氯生的检测主要集中在日化产品和环境样品方面,纺织品中三氯生测定的文献报道比较少,本文在介绍纺织品中三氯生检验方法的同时也会引用一部分水质和日化方面的研究来结合说明。

三氯生检测使用主要集中在高效液相色谱HPLC^[2]、气相色谱法^[3]、分光光度法^[4]等,目前三氯生最常用的测定方法一般为液相色谱法,通常采用溶剂萃取待测样品中的三氯生后直接分析,或先进行衍生化后再进行分析,但其灵敏度较低,需要样本中的三氯生达到很高的浓度才能检测出,有一定的局限性。

2.1 分光光度法

王成云等人通过微波萃取技术^[5],使用二氯甲烷作为溶剂,建立了一种抗菌纺织品中的三氯生含量的

收稿日期:2015-05-13

基金项目:上海市质量监督检验技术研究院科研项目(KY-2015-22-XJ)

作者简介:林圣光(1986-),男,助理工程师,主要从事生态纺织品检测。E-mail:gundamgx9902@163.com。

检测方法,加标回收率达到 91.98%~104.94%,精密密度试验 RSD 均小于 6%,并对市售的各类抗菌纺织品进行了检测,结果发现有相当一部分产品中含有三氯生且少数含量极高。此方法简单快速,仪器成本较其他方法要低,但是抗干扰能力比较差,萃取液颜色过深会造成一定的测量误差。

2.2 气相色谱法

赵海辉和李春娟^[6]通过实验确定了肥皂、沐浴乳、牙膏、洗洁精和香皂等日化产品中三氯生的提取溶剂为乙酸乙酯,提取方法为液液萃取,并对提取振荡时间进行了优化。使用气相色谱质谱联用仪(GC-MS/MS)对三氯生进行了定性定量分析,方法精密密度达到 3.6%~6.8%,回收率为 86.5%~106.5%。该方法对日化产品有着很好的重现性,但对纺织品中添加的抗菌剂来说,其在布料制作时就已经经过熔融并添加进入布料中,与布料结合相当牢固,单纯使用溶剂进行振荡液液萃取无法完全使抗菌剂洗脱下来,对于检测结果必然会有一定的影响。

王成云等人以二氯甲烷为提取溶剂,超声提取抗菌纺织品中的抗菌剂三氯生并和微波辅助萃取进行了比较,建立了气相色谱-ECD 检测器和气相色谱-质谱联用仪^[7]检测抗菌纺织品中抗菌剂三氯生的方法,该方法使用两种仪器互相取长补短同时进行检测,气相色谱质谱联用仪进行定性并使用气相色谱-ECD 检测器进行定量,回收率达到了 90%~106%,并检测出市售部分抗菌纺织品中有三氯生的存在。

湛权等人采用气相色谱质谱联用技术优化色谱条件和样品前处理条件^[8],测定功能性纺织品中三氯生的含量,以丙酮+甲醇(1:1)为提取溶剂,超声提取 30 min,回收率在 81.40%~119.46%,RSD 变化范围为 5.27%~7.63%。

2.3 高效液相色谱法

周雪飞等建立了环境样品中三氯生的前处理方法,以 ENVI-18 为固相萃取小柱,在优化萃取试剂后采用乙酸乙酯为洗脱液,环境样品经冻干后超声溶剂萃取 3 次,用固相萃取净化^[9],并使用高效液相色谱/二极管阵列检测器(HPLC-DAD)对污水处理厂排放的污水中三氯生的含量进行测定,并对方法的前处理和色谱条件进行了优化,精密密度达到 1.84%~3.56%,回收率为 93.68%~97.42%。该方法提取出来的样品纯度较高,不容易被杂质所干扰,但由于要把洗脱液通过萃取柱提纯使得样品中部分物质被萃取柱吸附,受

到一定损失,可能会对实际样品的三氯生含量产生一些偏差。

朱杰民等建立了高效液相色谱法测定化妆品中三氯生的方法,使用了 C₁₈ 柱并优化了流动相 pH 条件,用乙醇与硫酸作为萃取溶剂,回收率达到 91.9%~98.8%^[10]。该方法同样使用了高效液相色谱进行检测,前处理中的硫酸乙醇混合溶液可以充分分解化妆品的主要成分使其溶解到乙醇中,但对于纺织品来说面料的成分有很多,并不是所有的面料都能被硫酸溶解,不过相对于其他萃取方式,这种方法萃取更为彻底,所以需要优化的是针对不同的面料使用不同的溶剂使其溶解后再使用高效液相色谱进行定性定量的测定。

李志刚建立了纺织品中三氯生的固相萃取-高效液相色谱检测方法^[11],使用二氯甲烷作为溶剂,使用超声萃取的方式,采用水/乙腈(体积比为 15:85)为流动相,紫外检测波长为 280 nm,外标法定量,回收率在 94.0%~100.4%,RSD 在 2.0%~4.4%之间。

潘建君等人确立了高效液相色谱法测定纺织品中三氯生含量的测试方法^[12],萃取溶剂为甲醇,萃取时间为 30 min,检测波长为 282 nm,该方法的测定低限为 1 mg/kg,回收率为 86.0%~103.0%,RSD 为 2.58%~3.85%。

王成云等人以二氯甲烷做溶剂,超声提取了纺织品中的三氯生,提取液经浓缩后用流动相定容,使用超高效液相色谱测定^[13],该方法回收率为 95%~105%,RSD 小于 4%,检出限 0.1 mg/L。该方法相较于高效液相色谱具有更快的检测速度与较低的检出限等优点,将会是三氯生检测的新研究重点。

2.4 液相色谱质谱联用法

韩超等人以二氯甲烷为溶剂,超声萃取为前处理方法,使用 C₁₈ 柱净化后采用液相色谱-串联质谱法测定纺织品中的三氯生,回收率达到 84.5%~108.2%^[14]。陈金泉等人以二氯甲烷为萃取试剂^[15],使用超声萃取提取纺织品中三氯生,建立了一种液相色谱质谱联用仪测定纺织品中三氯生含量的方法,方法回收率为 89.21%~99.01%。上述两种方法在定性定量时使用了保留时间和特征离子对相结合,实验证明此方法不仅准确度高,定量干扰也小。

3 结语

上述文献提供的检测方法比较多地使用了气质联

用仪和高效液相色谱,气相色谱仪器一方面仪器条件并不是非常稳定,另一方面需要衍生化之后才能对三氯生起到比较好的分离效果,所以使用气相色谱质谱联用仪对结果的影响比较大,高效液相色谱则容易受到样本中杂质峰的干扰,如有杂质出峰时间与三氯生相近可能会出现误判,无法正确判别化合物的具体种类。而液质联用仪则可以克服上述缺陷,既不需要进行繁琐的衍生化过程造成目标物的损失,也可在质谱端对所得目标物进行碎片离子的分析,确认是否为三氯生或是干扰物,大大提高了检测效率与准确性,将成为之后三氯生检测方法的主要研究对象。萃取方法上恒温振荡萃取、超声萃取与索氏萃取都是最为常用的前处理洗脱方法,超声萃取时间短、萃取效率高,索氏萃取时间稍长但萃取更为彻底,而恒温振荡萃取对于不易洗脱的物质洗脱效率有限,特别是三氯生这类纤维内部的抗菌整理剂,对于结果可能会产生比较大的影响。综上所述,使用微波辅助萃取的方法对纺织品进行前处理最为理想。

三氯生对环境和人体有潜在的危害,且三氯生在自然环境下降解速度相当缓慢,必须引起足够的重视。与国外相比,国内三氯生方面的研究还处于起步阶段,国外已经有相当多的法规来限制并监管三氯生的用量,而国内相关的法规几乎为零,相关的国标检测方法也比较少,虽然已经有不少研究成果,但由于检测领域不同,使用的方法差异比较大,相互之间也并没有太大的可比性,现急切地需要建立一种权威统一的行业内三氯生的检测方法,为纺织行业提供技术支持,实现抗菌纺织品中三氯生含量的快速检测,提高我国纺织品检测行业抗菌纺织品的检测能力,促进我国新型功能性纺织品发展的同时也保障我国消费者的利益。

参考文献:

[1] Adolffsson-Erici M, Pettersson M, Parkkonen J, *et al*. Tri-

closana common lyused bactericide foundin human milk and in the aquatic environment in Swede[J]. Chemosphere, 2002, 46(9-10): 1 485-1 489.

- [2] Silva A R M, Nogueira J M F. New approach on trace analysis of triclosan in personal care products, biological and envi ronmental articles[J]. Talanta, 2008, 74(5): 1 498-1 504.
- [3] 王成云,张伟亚,谢堂堂,等.气相色谱-质谱联用测定抗菌纺织品中抗菌剂三氯生的方法[J].产业用纺织品, 2011, 29(2): 45-48.
- [4] 王成云,钟声扬,李泳涛,等.分光光度法快速测定纺织品中的三氯生[J].光谱实验室, 2011, 28(3): 1 097-1 100.
- [5] 王成云.微波辅助萃取/分光光度法快速测定抗菌纺织品中的三氯生[J].福建分析测试, 2012, 21(6): 1-4.
- [6] 赵海辉,李春娟.GC-MS/MS法分析日化产品中三氯生[J].化学工程师, 2011, (10): 37-39.
- [7] 王成云,李丽霞.微波辅助萃取/气相色谱法测定抗菌纺织品中的三氯[J].分析科学学报, 2012, (2): 28-29.
- [8] 湛 权,杨欣卉,刘文莉.GC/MS法测定纺织品中的抗菌整理剂[J].印染, 2013, (13): 39-41.
- [9] 周雪飞,陈家斌.三氯生检测方法的建立与优化[J].中国给水排, 2010, (2): 127-129.
- [10] 朱杰民,胡 静,杨 业,等.高效液相色谱法测定化妆品中的三氯生[J].卫生研究, 2000, 29(3): 154-155.
- [11] 李志刚.基于固相萃取-高效液相色谱法的纺织品中三氯生的测定[J].纺织学报, 2014, 3(3): 99-101.
- [12] 潘建君,张晓婷,陆勋元,等.高效液相色谱法测定纺织品中三氯生的研究[J].印染助剂, 2014, (10): 50-52.
- [13] 王成云,谢堂堂,杨左军,等.超高效液相色谱法测定纺织品中三氯生的含量[J].分析测试学报, 2010, (12): 1 231-1 234.
- [14] 韩 超.基于固相萃取-液相色谱-串联质谱法的纺织品中三氯生和三氯卡班的测定[J].纺织学报, 2014, (4): 71-74.
- [15] 陈金泉.液相色谱-质谱联用法测定纺织品中三氯生含量的研究[J].中国纤检, 2013, (5): 74-76.

Research Development of the Determination Method of Triclosan in Textiles

LIN Sheng-guang, ZHOU Zhao-yi

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200040, China)

Abstract: The chemical property and harm of triclosan were introduced. The existing triclosan detection methods were analzed and compared to provide some reference for the improvement of the determination method of triclosan.

Key words: triclosan; GC/MS; HPLC; testing