
HPLC-UV 同时测定皮革中三种含氯苯酚

杨晓燕, 刘玉莲, 张伟, 庞秀权, 李小侠

(江苏天瑞仪器股份有限公司, 江苏 215300)

[摘要]目的: 建立并验证了用HPLC-UV测定皮革中含氯苯酚的方法; 方法: 以丙酮为溶剂, 采用超声波提取法提取皮革中含氯苯酚, 以相对保留时间定性, 峰面积进行定量; 结果: 该方法平均回收率为97.20%~103.11%, RSD为1.094%~1.377%, 检测限(S/N=3)分别为2,3,5,6-四氯苯酚: 0.014 mg/L; 五氯苯酚: 0.002 mg/L; 2,4,6-三氯苯酚: 0.004 mg/L; 结论: 本方法具有方便快捷、灵敏度高、回收率高、精密度好的特点, 且试剂用量少, 避免了大量化学试剂的使用, 减少了环境污染。

[关键词]皮革; 含氯苯酚; 超声提取

HPLC-UV detected three kinds of Chlorinated Phenols which in leather

Yang Xiaoyan, Liu Yulian, Zhang Wei, Pang Xiuquan, Li Xiaoxia

(Jiangsu Skyray Instrument Co., Ltd., Suzhou, 215300)

Abstract: Objective: Established and tested three kinds of chlorinated phenols which in leather using HPLC-UV; Methods: using acetone as solvent, Ultrasonic extraction three kinds of chlorinated phenols which in leather, qualitative with relatively retention time and quantitative with peak area; Results: The average recovery rate is 97.20%~103.11%, RSD is 1.094%~1.377%, and the detection limit (S/N=3) respectively 2,3,5,6-tetrachlorophenol:0.014mg/L; PCP:0.002mg/L; 2,4,6-trichlorophenol:0.004mg/L; Conclusion: The experiment shows that this method is convenient, sensitive, high recovery and good precision, and less reagent, avoiding the use of large quantities of chemical reagents, reducing environmental pollution.

Key words: leather; chlorinated phenols; ultrasonic extraction

含氯苯酚作为一种防腐、防霉、防蛀剂使用在皮革等生态纺织品行业中, 主要有 2,4,6-三氯苯酚, 2,3,5,6-四氯苯酚和五氯苯酚三种。

三氯苯酚具有一定的防霉效果, 但是对人体具有较大的生物毒性, 因其有升华的特性, 挥发性极强, 吸入或经皮肤吸收可引起头痛、疲倦、眼睛、粘膜及皮肤的刺激症状、神经痛、多汗、呼吸艰难、发绀、肝、肾损害等。有因发生严重血小板减少性紫癜而致死亡的病理报告。三氯苯酚有蓄集作用, 它在生物中富集浓度远远超过它在水中的浓度, 疑为强致癌物质, 且结构稳定, 生物降解性能差, 造成巨大的环境污染, 是 EPA129 种优先污染物和我国 68 种优先监测污染物之一; 五氯苯酚在过去曾普遍用于皮革的生产中。由于其对人体具有致畸、致癌性, 且五氯苯酚十分稳定, 自然降解过程长, 对环境有害, 因此, 1989 年德国政府决定禁止进口在生产过程中, 使用有毒杀虫剂五氯苯酚的皮革制品, 五氯苯酚的测定也由此应运而

生。然而，对人体和环境同样有害的 2,3,5,6--四氯苯酚却没有引起足够的重视，相应的检测标准也相对滞后。国际纺织品生态学研究检测协会制定的生态纺织品标准 Oeko-Tex Standard 100^[1]，明确将 2,3,5,6--四氯苯酚作为有害物质而规定其限量。而三氯苯酚也在 adidas 等的有害物质中与 2,3,5,6--四氯苯酚和五氯苯酚同时被限制，在生态纺织品中对这三种物质的测定来说，是无可回避的问题。而在很多方法中，2,3,5,6--四氯苯酚和五氯苯酚大都由 GC/MS^[2]，GC-ECD^{[3][4]}检测，2,4,6--三氯苯酚^[5]和五氯苯酚^[6]都有报道用 HPLC 法检测，未见 HPLC 对这三种物质同时进行检测，本文提出了一种方便快捷、试剂用量少、灵敏度高、回收率高、精密度好的测定方法。

1 实验部分

1.1 试剂

甲醇、乙醇、丙酮、氯仿、甲苯：色谱纯

乙酸铵：分析纯

水：超纯水（符合实验室一级用水）

2,4,6--三氯苯酚，2,3,5,6--四氯苯酚、五氯苯酚标准品：纯度均>99%

1.2 仪器与设备

LC310 高效液相色谱仪（江苏天瑞仪器股份有限公司），电子天平（赛多利斯科学仪器（北京）有限公司），超声波清洗器（张家港市神科超声电子有限公司），紫外分光光度计（上海精密仪器仪表有限公司），精密酸度计（上海精密科学仪器有限公司），超纯水机（南京易普易达科学发展有限公司）等。

1.3 色谱分析条件

色谱柱：Ultimate XB-C18 色谱柱(250mm×4.6mm, 5 μ m, 上海月旭公司)；

流动相：甲醇/0.01mol/L 乙酸铵(V/V=75/25)；流速：0.7 mL/min；柱温：25℃；

检测波长：220nm；进样量：10 μ l。

1.4 标准溶液的配制

用甲醇分别将 3 种标准品配置成 1mg/ml 2,4,6--三氯苯酚，2,3,5,6--四氯苯酚、五氯苯酚的储备液，使用时用甲醇稀释成适当浓度的混合标液，如图 1 所示。

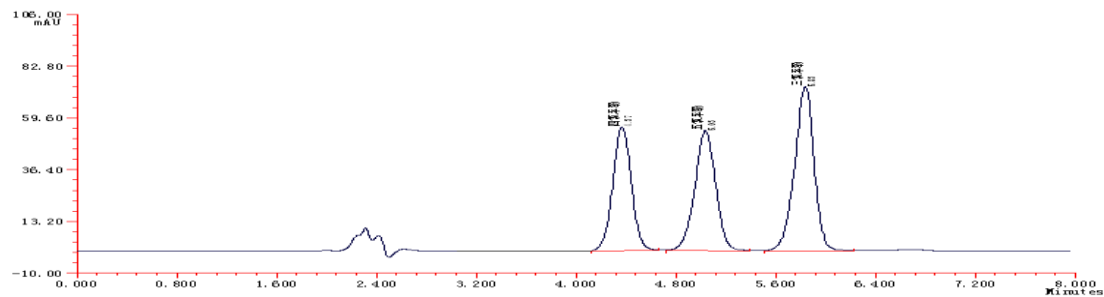


图1 三种含氯苯酚液相色谱图

Fig.1 Chromatograms of standard solutions for three kinds of chlorinated phenols

1.5 样品处理

取 10~15g 样品，破碎至 5mm×5mm，混匀，精密称取 5.0000g，置于具塞平底烧瓶中，加入丙酮 50ml，超声提取 30min，将提取液转移到蒸发皿中，残渣再用 30ml 丙酮重复提取一次，合并提取液，于水浴挥干，残渣用甲醇定容于 10ml 容量瓶中，摇匀，用 0.45μm 的有机滤膜过滤，待测。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化选择

2.1.1 考察了用乙腈和水，甲醇和水，甲醇和乙酸，甲醇和乙酸铵作为流动相时，用甲醇和乙酸铵 (0.01mol/L) (V/V=75/25) 溶液，各种物质之间能很好的分离，对三种含氯苯酚的混标进行紫外扫描，在 220nm 处有最大吸收，也参考了相关文献，故选择 220nm 为检测波长。提取方法考察：参考相关文献，常规的样品提取方法有：超声提取、加热回流提取、微波提取、索氏提取，在考察这四种提取方法时，超声提取的提取率最高；提取溶剂考察：参考相关文献，考察了：甲醇、乙醇、丙酮、氯仿、甲苯的提取效率，最后得出丙酮的提取效率最高，杂质最少；提取时间考察：在用丙酮进行超声提取时，考察了一次提取时间为：1 小时、1.5 小时，分两次提取，每次提取时间为 30min，分两次提取效率较高。

2.2 峰位确定

将各标准品配制成单标，按本方法确定的色谱条件，取各单标和混标 10μl 进样测定，按各保留时间确定出峰顺序，出峰顺序为：2,3,5,6--四氯苯酚、五氯苯酚，2,4,6--三氯苯酚。

2.3 阴性和系统适用性试验

不加入样品，加入试剂，按样品处理方法进行测定，在各组分相应保留时间处均没有吸收。

取混标 10μl 进样测定，三个峰相互之间的分离度均>1.5，符合相关规定。理论板数按 2,3,5,6--四氯苯酚峰计，不得小于 8000。

2.4 精密度试验

取混标 10μl 进样 6 针，进行测定，考察各组分峰面积的相对标准偏差，分析结果如表 1 所示。

表 2 精密度实验数据

Table . 2 Precision of experimental data

组分	峰面积	平均峰面积	A 相关标准偏差 (RSD%)
2,3,5,6--四氯苯酚	55011.3	56227.3	1.51

五氯苯酚	56607.7	61816.0	1.21
	56863.2		
	56213.6		
	57219.9		
	60835.0		
	61153.4		
	62502.0		
	62017.9		
	61641.3		
	62746.7		
2,4,6--三氯苯酚	77396.1	78612.0	1.21
	77729.8		
	79376.5		
	78824.5		
	78464.9		
	79880.0		

2.5 线性关系和检测限

在本方法确定的实验条件下，2,3,5,6--四氯苯酚、五氯苯酚，2,4,6--三氯苯酚在进样量 2ng~30ng 之间，线性关系良好。各化合物的相关系数见表 2。在 S/N =3 的条件下，确定各组分的检测限也列入表 2 中。

表 3 线性和检出限数据

Table . 3 Linearity and detection limit data

组分	线性范围	线性方程	相关系数	检测限 (mg/L)
2,3,5,6--四氯苯酚	2ng~30ng	$Y=10313x-288.45$	1	0.014
五氯苯酚	2ng~30ng	$Y=12594x-135.51$	1	0.002
2,4,6--三氯苯酚	2ng~30ng	$Y=5302.9x-1060.9$	0.9999	0.004

2.6 回收率试验

采用在实际样品中加入不同添加水平的混标的方式进行回收率实验,按 1.5 中的方法处理后分析,采用外标法定量,每个添加水平单独测 3 次,实验结果表明,其平均回收率为 97.20%~103.11%,RSD 为 1.094%~1.377%。

2.7 实际样品的测试

采用 HPLC 法测试部分皮革制品中的三种含氯苯酚,结果如表 4 所示。

表 4 样品检测结果
Table .4 Sample test results

样品名称	含氯苯酚含量 (mg/kg)		
	2,3,5,6--四氯苯酚	五氯苯酚	2,4,6--三氯苯酚
黑色皮革	4	5	0.3
棕色皮革	2.6	未检出	未检出
反绒皮革	未检出	2.3	未检出
PU 皮革	未检出	2.1	未检出

3 结论

综上所述,通过对各种皮革进行测试,本方法具有方便快捷、灵敏度高、回收率高、精密度好的特点,且试剂用量少,避免了大量化学试剂的使用,减少了环境污染,用来测定皮革中含氯苯酚的含量是简单可行的。

参考文献:

- [1] Oko-Tex Standard 100 生态纺织品标准.
- [2] GB/T 18414.1-2006 纺织品 含氯苯酚的测定 第 1 部分气相色谱法
- [3] GB/T 18414.2-2006 纺织品 含氯苯酚的测定 第 2 部分气相色谱法.
- [4] 沈兵. 皮革制品中 2,3,5,6--四氯苯酚残留量测定方法[J]. 中国皮革, 2005(4): 48~51.
- [5] 汤小燕, 陈小丹, 等. 皮革中三氯苯酚的分析检测研究[J]. 广东化工, 2007(7): 10~11.
- [6] 金郁, 李英俊, 等. 反相高效液相色谱法测定皮革中五氯苯酚残留量[J]. 分析实验室, 1995: 366~369.