

纺织品中烷基酚聚氧乙烯醚检测标准修订的必要性

张天龙

(江苏省质量和标准化研究院 江苏 南京 210029)

摘要: 介绍了国际上纺织品表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)检测方法概况;通过对国内外纺织品表面活性剂 APEO 检测标准进行对比分析,结合国内现状,论述了我国纺织品表面活性剂 APEO 检测标准与国际通用标准存在的差距;我国纺织品中 APEO 的检测采用的是 GB/T 23322—2009 或行业标准的甲醇索氏提取法,相比于国际通用标准中的有机溶剂超声萃取法,具有耗时长,方法繁琐等缺点;论证了我国纺织品中 APEO 的检测方法一快速筛选法的可行性,该方法具有操作简单,试剂消耗量小,有机试剂使用量少,且具有较低的检测限和较高的结果准确性和重现性;建议我国纺织品中 APEO 的检测方法采用快速筛选法,并尽快修订完善纺织品中 APEO 的检测方法标准和实施。

关键词: 烷基酚聚氧乙烯醚 纺织品 检测 标准 修订 建议

中图分类号: TQ317.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0042(2019)06-0070-05

随着科技进步和社会的快速发展,人们越来越重视生活质量和生命安全。“绿色生态”成为纺织品行业竞相追逐的目标。多个国家及地区组织对纺织品中存在的对人体有害或有潜在危害的因素都进行了限定并出台了相关检测方法标准^[1]。我国也先后推行了对纺织品中的甲醛、抗菌剂、重金属、农药残留物、有机锡、五氯苯酚、烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)、偶氮染料等含量进行严格限制的国家相关法规标准^[2]。其中来源于纺织品的 APEO 的危害也日益受到人们的关注。

APEO 是一类非离子表面活性剂,性质稳定,主要以精练剂、乳化剂、润湿剂、渗透剂、洗涤剂的形式广泛应用于纺织品的印染和后整理上^[3]。其中,辛基酚聚氧乙烯醚(OPEO)占 15% 以上,壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO)占 80% 以上。APEO 在环境中降解缓慢,其最终代谢产物具有很强的毒性,并可通过各种途径进入环境,易聚集而产生毒性,部分代谢产物有类环境激素性质,易扰乱野生生物和人类的内分泌功能^[4]。欧盟于 2003 年 6 月 18 日颁布了关于在纺织品生产中全面禁用含 APEO 质量分数超过 0.1% 的化学品和助剂的指令^[5]。凡进入欧盟国家的纺织品服装都需提供 APEO 检测的有效证明或进行 APEO 检测^[6]。因此,检测纺织品中的 APEO 具有重要的意义。

1 国际上 APEO 检测方法概况

目前国际上针对 APEO 检测方法主要有两大类:参照针对皮革中的 APEO 进行测试方法 ISO

18218-1—2005 和 ISO 18218-2—2005;纺织品 APEO 测试方法 ISO 18254—2016。其中,ISO 18218 包括两个部分:ISO 18218-1—2005(直接法),测试仪器采用三重四极杆液质联用技术检测;ISO 18218-2—2005(间接法),采用高效液相色谱或气质联用仪检测。ISO 18254 包括两个部分:ISO 18254-1—2016 测试仪器采用三重四极杆液质联用技术检测;ISO 18254-2—2016(尚在准备阶段)采用正相高效液相色谱检测。以上检测标准中,均采用有机溶剂超声萃取法对纺织品中的 APEO 进行提取。2016 年,荷兰实验室间比对学会(IIS)首次组织对纺织品 APEO 检验项目进行能力验证,全世界来自 23 个国家的 107 个检验机构参与了此次比对,其结果见表 1。从表 1 可知,绝大多数国家均采用有机溶剂超声萃取法。其中,26 家采用实验室内部方法,仅有 3 家采用索氏提取方法。2017 年,来自 28 个国家的 99 个检验机构参与了第 2 次比对,结果见表 2。由表 2 可看出,仅有 1 家采用索氏提取方法,其余均为有机溶剂超声萃取法。

收稿日期:2019-03-21;修改稿收到日期:2019-10-14。

作者简介:张天龙(1982—),男,博士,高级工程师,主要从事缺陷产品召回管理及标准化(材料方向、环境保护方向、化学化工方向)方面研究工作。E-mail:zhangtl2013@126.com。

基金项目:2016 年江苏省质量技术监督局科技项目、江苏省质量技术监督“352 工程”资助项目(KJ168364);2015 年质检总局科技计划项目(2015QK056)。

表 1 2016 年 IIS 组织的纺织品 APEO 项目能力验证报告数据汇总

Tab.1 Data summary of APEO testing project capability verification report organized by IIS in 2016

采用方法	参加单位数	方法备注	参加机构总数
实验室内部方法	26	17 家萃取方法为甲醇超声(11 家 70 °C 甲醇超声 1 h;1 家 70 °C 甲醇超声 0.5 h;1 家 40 °C 甲醇 超声 1 h;1 家 40 °C 甲醇超声 0.5 h;2 家甲醇超声;1 家正己烷超声)	107
ISO 18218-1—2015	26	1.0 g 试样 ,10 mL 甲醇(70 ±5) °C 超声 (60 ±5) min	
ISO 18218-2—2015	3	2.5 g 试样 ,50 mL 乙腈(50 ±5) °C 超声 (60 ±5) min	
ISO 18254-1—2016	22	1.0 g 试样 ,20 mL 甲醇(70 ±5) °C 超声 (60 ±5) min	
GB/T 23322—2009	3	150 mL 甲醇索氏提取 3 h	

表 2 2017 年 IIS 组织的纺织品 APEO 项目能力验证报告数据汇总

Tab.2 Data summary of APEO testing project capability verification report organized by IIS in 2017

采用方法	参加单位数	方法备注	参加机构总数
实验室内部方法	19	8 家萃取方法为甲醇超声(5 家 70 °C 甲醇超声 1 h; 1 家 40 °C 甲醇 超声 1 h;1 家 室温 甲醇超声 1 h;1 家甲醇超声)	99
ISO 18218-1—2015	5	1.0 g 试样 ,10 mL 甲醇(70 ±5) °C 超声 (60 ±5) min	
ISO 18218-2—2015	4	2.5 g 试样 ,50 mL 乙腈(50 ±5) °C 超声 (60 ±5) min	
ISO 18254-1—2016	62	1.0 g 试样 ,20 mL 甲醇(70 ±5) °C 超声 (60 ±5) min	
GB/T 23322—2009	1	150 mL 甲醇索氏提取 3 h	

2018 年 ,IIS 再次组织对纺织品 APEO 检验项目进行能力验证 来自 24 个国家 ,96 家检测机构参与了能力验证 结果见表 3。由表 3 可看出 ,

所有单位在试样前处理部分均备注为超声(除去没有上报结果的机构) ,即采用有机溶剂超声萃取法。

表 3 2018 年 IIS 组织的纺织品 APEO 项目能力验证报告数据汇总

Tab.3 Data summary of APEO testing project capability verification report organized by IIS in 2018

采用方法	参加单位数	方法备注	参加机构总数
实验室内部方法	26	超声	96
ISO 18218-1—2015	2	1.0 g 试样 ,10 mL 甲醇(70 ±5) °C 超声 (60 ±5) min	
ISO 18218-2—2015	1	2.5 g 试样 ,50 mL 乙腈(50 ±5) °C 超声 (60 ±5) min	
ISO 18254-1—2016	61	1.0 g 试样 ,20 mL 甲醇(70 ±5) °C 超声 (60 ±5) min	
GB/T 23322—2009	1	超声	
ASTM D7485—2009 / ASTM D7742—2001	1	超声	

2 我国现行纺织品 APEO 类相关检测方法标准存在的问题

国内针对纺织品中 APEO 的定性定量方法相关标准较多 ,如《SN/T 1850.1—2006 纺织品中烷基苯酚类及烷基苯酚聚氧乙烯醚类的测定 第 1 部分: 高效液相色谱法》、《CNS 15579—2012 纺织品—表面活性剂测定—烷基酚聚氧乙烯醚》、《SN/T 1850.2—2006 纺织品中烷基苯酚类及烷

基苯酚聚氧乙烯醚类的测定 第 2 部分: 高效液相色谱-质谱法》、《SN/T 1850.3—2010 纺织品中烷基苯酚类及烷基苯酚聚氧乙烯醚类的测定 第 3 部分: 正相高效液相色谱法和液相色谱-串联质谱法》、《GB/T 23322—2009 纺织品表面活性剂的测定 烷基酚聚氧乙烯醚》。各检验机构采用方法基本一致 ,试样前处理方式均采用索氏提取法 现有国标和行标的具体操作汇总见表 4。

表 4 纺织品中 APEO 类国内相关检测标准方法比较

Tab.4 Comparison of determination method standards for APEO in textiles in China

标准名称	索氏提取时间/h	是否需要浓缩	定容过滤	检测仪器
GB/T 23322—2009	3	浓缩至 2 ~3 mL	定容至 10 mL 过滤	高效液相/液质联用仪
SN/T 1850.1—2006	5	浓缩至 2 ~3mL	定容至 10mL 过滤	高效液相色谱仪
SN/T 1850.2—2006	5	浓缩至 2 ~3 mL	定容至 10 mL 过滤	液质联用仪
SN/T 1850.3—2010	5	浓缩至近干	2 mL 甲醇溶解 过滤	正相高效液相/液质联用仪
CNS 15579—2012	3	浓缩至近干	2 mL 甲醇溶解 过滤	正相高效液相/液质联用仪/高效液相色谱仪

注: 使用溶剂为甲醇 ,用量为 150 mL。

试样前处理是检测程序中一个重要的步骤,试样前处理过程是否先进,直接关系到整个分析方法的优劣,对于同一纺织品试样,试样前处理方法中具体细节不同,最后的结果差异很大,数据可比性不强。

一个完整的试样检测过程,一般包含以下步骤:试样准备,试样前处理,分析测定,数据处理,出具报告。其中试样前处理阶段耗时最长,约占整个分析时间的三分之二。国内现有的国家标准和行业标准中针对纺织品中 APEO 的定性定量分析,仪器测试一个试样只需 15~30 min,与国际通用方法相当,而国内试样前处理方式均采用索氏提取法需要 3~5 h。该方法,相比于国际通用

超声萃取方法,前处理时间偏长、前处理方式繁琐、有机溶剂消耗量大、检测效率低、难以满足大批量试样的检测时效需求,详见表 4。由此可知,我国纺织品中表面活性剂 APEO 检测方法标准滞后于相关国际标准。对于国内纺织企业来说,若想更多的产品走向国际,产品检验方法标准与国际接轨是技术达标保证,相同标准、评价方法对比产品质量,方能在参与国际竞争时不处于劣势。对于检测机构来说,急需找到稳定可靠、工作效率较高并检测成本较低、实验操作环保绿色,实验流程简化的检测方法,实现“有法可依”。为此,我国作为纺织品出口大国,亟须进行纺织品中 APEO 含量检测方法标准的更新修订。

表 5 纺织品中 APEO 类检测相关国际标准前处理方法汇总

Tab. 5 Summary of international standard for pre-treatment methods of APEO determination in textiles

标准名称	试样量/g	提取时间	溶剂名称	溶剂量/mL	检测仪器
ISO 18218-1—2005	1.0	70 °C 超声 1 h	甲醇	10	液质联用仪
ISO 18218-2—2005	2.5	50 °C 超声 1 h	乙腈 + 3 g 硫酸钠	50	高效液相色谱仪/气相色谱质谱仪
ISO 18254-1—2016	1.0	70 °C 超声 1 h	甲醇	20	液质联用仪

注: ISO 18254-2—2016 尚在准备阶段。

3 讨论与建议

现在,对外“标准全球化”现象越发普遍,标准发挥的技术壁垒作用趋势越来越突出。比如国内纺织产品必须按照国际通用标准规定的测试方法进行检测、合格后才可进入国际市场;对内,需要标准这一手段对市场准入、产品安全问题进行规范市场。凡是进入市场的产品都要通过标准检测。规范、实用性强的检测标准,出具检测结果偏差较小,实验数据可比性强。随着人民生活水平提高,对生态纺织品安全性能要求日益严格苛刻。当前针对上述现象发现和总结我国现行纺织品 APEO 检测方法标准存在的问题,修制定纺织品 APEO 的检测方法的标准和方法,并使之得到不断的修订和完善是十分必要的。目前高效液相色谱在国内外比较普及,国内的质检、药检、商检、高校、农检、环保和科研院所部门及某些先进的中外企业都拥有高效液相色谱仪。而且随着经济发展,目前国内已基本具备了修制定、实施该检测方法的条件。应该加快修订和完善纺织品 APEO 的测定方法标准,推动新方法、新标准的修订与执行,并及时进行规范化和统一,在实践中不断地完善纺织品 APEO 的检测方法,并设法在最大范围内推广其该技术标准。

基于国际标准 ISO/DIS 18254—2016 仅仅发布了第一部分,第二部分尚在准备阶段。国内建立相关标准等效采用 ISO 18218,或等效采用 ISO/DIS 18254,或修订相应国标只能等 ISO/DIS 18254 第二部分发布再进行评估。

当前致力于建立快速、简便的 APEO 筛选方法,具体包括两部分:(1) 前处理技术参考国际通用标准,采用超声萃取法,具体为 70 °C 下,使用 20 mL 甲醇超声萃取 1h,不仅高效便捷,而且可以减少由于程序繁多及试样多次转移带来的误差,同时避免大量的有机溶剂的使用,进而减少对环境的污染;(2) 采用简便的仪器检测方法,即高效液相色谱配荧光检测器法。

4 主要实验技术(快速筛选法)论证

4.1 取样

从试样中取出有代表性的试样供测试用,此步骤要求从试样中取出 1 g 具有代表性的试样供测试使用。

4.2 试样前处理步骤

从混匀样中称取试样 1.0 g 精确至 0.01 g,置于 60 mL 提取器中,往提取器中准确加入 20 mL 甲醇,旋紧盖子,将提取器置于 (70 ± 5) °C 的

超声浴中萃取 (60 ± 5) min, 冷却至室温后, 用 0.45 μm 过滤膜将萃取液过滤至小样瓶中, 待高效液相色谱仪/荧光检测器分析测定。

4.3 标准物质信息

OPEO: 平均聚合度为 8, 优级纯; NPEO: 平均聚合度为 9, 纯度大于等于 99.0%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 APEO 类标准储备溶液

分别准确称取适量的 OPEO 和 NPEO 标准品, 用甲醇分别配制成质量浓度为 10 g/L 的标准储备液。

4.4.2 标准溶液

分别移取适量体积的浓度为 10g/L 的 APEO 类标准储备液, 用甲醇稀释, 配置成所需浓度的标准溶液。根据目标化合物的保留时间定性, 通过峰面积计算试样中目标化合物的浓度。如果试样浓度超出标准曲线的线性范围时, 应将试样稀释至校准曲线线性范围内, 再进行测定。

4.5 试样测定

4.5.1 液相色谱操作条件

按照 GB/T 23322—2009 规定的高效液相色谱方法。具体液相色谱条件如下: 色谱柱为 C18 反相柱 250 mm × 4.6 mm (内径) × 5.0 μm, 或相当者; 色谱柱温度为 35 °C; 流动相为甲醇-水-乙腈 (体积比为 81/13/6); 荧光检测器激发波长 230 nm, 发射波长 296 nm; 流速为 1.0 mL/min; 进样量为 10 μL。

4.5.2 试样分析

对上述快速筛选法进行实验, 确定其线性范围和检出限, 计算回收率与精密度。用甲醇配制一系列 APEO 的标准溶液, 按 4.5.1 进行检测, 以目标物峰面积为纵坐标 (y), 浓度为横坐标 (x), 进行线性回归分析。OPEO, NPEO 线性方程及相关系数 (R²) 分别为:

$$y = 58.468x + 0.94 \quad R^2 = 0.9991 \quad (1)$$

$$y = 49.26x - 0.325 \quad R^2 = 0.9995 \quad (2)$$

OPEO, NPEO 线性方程的线性关系良好。称取多份空白试样, 经加标实验, 对试样按照 4.2 方法进行处理, 求出 OPEO 的标准偏差及相对标准偏差值分别为 0.26, 4.13%, NPEO 的标准偏差及相对标准偏差值分别为 0.22, 4.74%。表明 GB/T 23322—2009 标准中要求的方法检出限 (2 μg/g), 可以满足信噪比大于 3 的要求。

选取不同材质的纺织品试样 (如贴衬织物) 分别进行 3 个水平 (低、中、高) 的加标回收实验 (8 次), 结果表明, 测定纺织品中的 OPEO 含量, 采用快速筛选法回收率为 88.3% ~ 97.9%, 而采用 GB/T 23322—2009 标准测定的回收率为 66.9% ~ 86.6%。对阳性试样进行重复性实验, 进而比较快速筛选方法与 GB/T 23322—2009 标准方法的精密度, 结果表明快速筛选方法具有较低的检测限和较高的结果重现性。

5 结语

为了与国际检测机构接轨, 满足国际市场竞争的需要, 修改现有国内相关检测标准, 建立一套适宜我国的准确、简便的快速筛选法测定纺织品中 APEO 残留量的方法标准势在必行。这对于提高我国纺织品行业竞争力, 打破欧盟环境壁垒有着切实的意义。同时, 有利于保护消费者权益, 有利于检测机构实现数据稳定可靠、工作效率提高、检测成本降低、实验操作环保绿色, 实验流程简化。

快速筛选法检测纺织品中 APEO 可极大提高测试效率, 操作简单, 试剂消耗量小, 有机试剂使用量降低; 大幅降低测试成本, 减少甲醇对分析操作人员身体健康的危害, 降低废液排放, 减少环境污染; 所采用的高效液相色谱仪应用普及性高, 无需专门配制如液质联用仪大型设备, 回收率与精密度均比 GB/T 23322—2009 标准方法好, 且回收率、精密度和检出限等各项技术指标经验证均符合实际要求。建议今后我国纺织品中 APEO 的检测采用快速筛选法, 并尽快修定标准和实施。

参 考 文 献

- [1] 徐建云, 周成凤, 陈美君. 不同前处理方法辅助 ICP-OES 测定纺织品中的重金属 [J]. 印染, 2017, 43(21): 43-47.
- [2] 徐建云, 陈美君, 李海, 等. 超声辅助 HPLC 法测定纺织品中 4-氨基偶氮苯 [J]. 印染, 2016, 42(22): 42-44.
- [3] 赵海浪, 诸佩菊, 吴东晓. 纺织品中烷基酚聚氧乙烯醚检测方法的研究进展 [J]. 中国纤检, 2015(21): 83-85.
- [4] 邱星伟. 纺织品中烷基酚聚氧乙烯醚的检测方法 [J]. 中国纤检, 2010(18): 54-55.
- [5] 郎秀婷. 快速测定皮革制品染色涂层中的富马酸二甲酯 [J]. 印染, 2018, 44(15): 47-49.
- [6] 鲍国芳, 叶琼, 童珈珈, 等. 儿童服装中壬基酚聚氧乙烯醚的风险及管控 [J]. 印染, 2016, 42(17): 39-41.

Necessity for standard revision of determination of alkylphenol ethoxylates in textiles

ZHANG Tianlong

(Jiangsu Institute of Quality and Standardization , Nanjing 210029)

Abstract: The general situation of the determination methods of alkylphenol ethoxylates (APEO) , a surfactant for textiles , was introduced in the world. The gap between the China and international general standards of APEO determination was described through comparative analysis. Compared with the ultrasonic extraction method of organic solvent in the international general standard , the determination of APEO in textiles by methanol Soxhlet extraction method based on GB/T 23322 - 2009 or industry standard in China has the disadvantages of time-consuming and cumbersome operations. The feasibility fo rapid screening method for APEO in textiles was demonstrated in China , which has the advantages of simple operation , low consumption of reagents , less use of organic reagents , low detection limit , high accuracy and reproducibility. It was suggested that the rapid screening method should be adopted in the determination of APEO in textiles in China and the standard for the determination method of APEO in textiles should be revised and implemented as soon as possible.

Key words: alkylphenol ethoxylates; textiles; determination; standard; revision; suggestion

◀国内外动态▶

日本 2019 年 9 月份的化纤生产与库存概况

2019 年 10 月 28 日 ,日本化纤协会《新闻稿》发表了日本 2019 年 9 月份的化学纤维生产与库存概况。其内容如下:

(1) 生产动向

化学纤维产量为 70 729 t ,同比增长 1.2%。其中 ,合成纤维产量 57 045 t ,同比增长 3.6%。从主要品种看 ,锦纶长丝同比下降 5.7% ,为 6 465 t;腈纶短纤维同比下降 0.4% ,为 10 670 t;涤纶长丝同比增长 8.6% ,为 9 837 t;涤纶短纤维同比下降 2.5% ,为 6 991 t。

(2) 库存动向

化学纤维库存为 102 313 t ,环比增长 1.5% ,同比增长 5.3%。其中 ,合成纤维库存 80 186 t ,环比增长 1.8% ,同比增长 9.2%。从主要品种看 ,锦纶长丝 12 839 t ,环比增长 0.9%;腈纶短纤维 12 028 t ,环比增长 1.3%;涤纶长丝 12 620 t ,环比增长 21.8%;涤纶短纤维 15 725 t ,环比下降 6.4%。

(通讯员 王德诚)

世界最大的尼龙 6 短纤维项目在山西建成投产

2019 年 10 月 19 日 ,由山西建投安装集团(简称山西安装) 承建 ,世界上最大的 30 kt/a 尼龙 6 短纤维项目在山西省长治市潞城区店上镇潞宝生态工业园区建成投产。这是山西安装助推山西省能源革命的又一力作 ,为山西省煤炭企业转型发展提供了技术支撑。

打破资源依赖 ,扎实推进经济发展方式转变是山西的重要“课题”。作为山西省的大型煤焦企业 ,近年来 ,潞

宝集团在煤炭精细化和高端化发展上下足功夫 ,着力探索转型发展新路径。该公司与合成纤维行业具有国际一流水准的三联虹普公司合作 ,相继实施了己内酰胺、尼龙切片等高端煤化工项目 ,并以技术和装备水平先进、建设周期最短、零排放的国际水准 ,建成了这一生产高品质合成纤维项目。

目前 ,该公司已就 50 kt/a 高品质尼龙 6 工业长丝工程装置展开合作 ,并将在国内率先形成从煤化工到尼龙 6 短纤维、尼龙 6 工业长丝、立体仓储一体化产业体系 ,实现煤化工转型升级精细化、智能化、高端化。

由山西建投安装集团承建的潞宝集团尼龙 6 切片纺丝项目 ,短纤维车间建筑结构为框架结构 ,为混凝土模板支撑工程 ,安全等级为二级 ,框架抗震等级为四级 ,建筑总面积 18 928 m²。该项目的投产 ,意味着黑色煤炭转化生产高端白色合成纤维梦想成真 ,开创了煤基原料生产合成纤维的先河。

(通讯员 郑宁来)

国产化 100 t/a 的对位芳纶生产线顺利投产

2019 年 11 月 23 日 ,由内蒙古石墨烯材料研究院联合清华大学共同研发的国产化对位芳纶取得重大进展。经过 3 个多月的调试运行 ,100 t/a 的对位芳纶生产线顺利投产 ,各项技术指标有望达到国际同类产品标准。

100 t/a 对位芳纶产线的投产 ,将为 3 kt/a 掺氮碳纳米管及石墨烯合成对位芳纶及纺丝工艺项目做准备 ,该项目分二期建设 ,一期 100 t/a 对位芳纶的示范线于 2019 年 11 月试车投产 ,二期 3 kt/a 的相关建设手续已完成 ,设备采购工作正在进行。项目的实施将打破国外对芳纶技术垄断 ,加速推进国产化对位芳纶的产业化进程。

(通讯员 钱伯章)