

DOI: 10.19333/j.mfkj.2018090310305

# 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术在检测干洗服装四氯乙烯残留量中的应用

马艳英<sup>1</sup>, 任清庆<sup>2</sup>, 傅科杰<sup>2</sup>, 刘懿丹<sup>3</sup>

(1. 浙江纺织服装职业技术学院 浙江 宁波 315100; 2. 宁波检验检疫科学技术研究院 浙江 宁波 315100;  
3. 浙江理工大学 浙江 杭州 310012)

**摘要:** 为建立快速有效的四氯乙烯残留检测方法, 根据四氯乙烯的化学性质, 利用新型、环境友好的超临界二氧化碳(SC-CO<sub>2</sub>)萃取技术, 结合气相色谱质谱联用, 建立了对干洗后服装中残留四氯乙烯定性、定量的检测方法。通过单因素法确定的最优萃取条件为: 以二氯甲烷作为夹带剂, 其流量为 0.9 mL/min, 萃取压力 30 MPa, 萃取时间 30 min, 萃取温度 35 °C, 二氧化碳流量 30 g/min。采用气质联用仪检测四氯乙烯残留量, 保留时间为 4.877 min, 该方法线性相关系数为 0.999 9, 检出限为 0.9 mg/kg, 3 种纺织品的加标回收率在 94.1%~105.7% 之间, 相对标准偏差在 2.15%~3.02% 之间, 可以满足纺织服装实际检测的要求。

**关键词:** 四氯乙烯; 检测; 超临界二氧化碳萃取; 气质联用仪

中图分类号: TS 190.2 文献标志码: A

## Application of supercritical CO<sub>2</sub> extraction on determination of residual tetrachloroethylene in dry cleaned clothing

MA Yanying<sup>1</sup>, REN Qingqing<sup>2</sup>, FU Kejie<sup>2</sup>, LIU Yidan<sup>3</sup>

(1. Zhejiang Textile and Fashion College, Ningbo, Zhejiang 315100, China; 2. Ningbo Academy of Science & Technology for Inspection and Quarantine, Ningbo, Zhejiang 315100, China;  
3. Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310012, China)

**Abstract:** In order to determine residual PCE in garments, a new and environment-friendly technology of supercritical CO<sub>2</sub> extraction, combined with gas chromatography-mass spectrometry was developed according to the chemical property of PCE. Single factor method was used to determine the optimum extraction conditions. Dichloromethane was used as the entrainer and its flow rate was 0.9 mL/min, the optimum pressure was 30 MPa, the optimum extraction time was 30 min, the optimum temperature was 35 °C, the optimum flow rate of CO<sub>2</sub> was 30 g/min. PCE was analyzed by GC-MS, the retention time was 4.877 min. The linear correlation coefficient of this method was 0.999 9, with a low detection limit of 0.9 mg/kg, the recoveries of four materials was between 94.1% and 105.7%, the relative standard deviations (RSDs) ranged from 2.15% to 3.02%, the validation result showed that the method can meet the requirement of dry-cleaned garments testing.

**Keywords:** tetrachloroethylene; testing, carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) extraction; chromatograph-mass spectrometer

收稿日期: 2018-09-27

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目 (2017IK069)

第一作者简介: 马艳英, 实验师, 主要从事服装质量控制及纺织材料研发工作。通信作者: 任清庆, 高级工程师, E-mail: ren860703@163.com。

在干洗行业中, 四氯乙烯(PCE)是最常用的干洗剂, 其具有较强的热稳定性与去油污能力, 比热只有水的 1/5<sup>[1-2]</sup>, 热稳定性较好, 且表面张力低, 所以可彻底及均匀地进行服装清洗。据调查, 在全球范围内, 用四氯乙烯作为干洗溶剂的干洗店占 80% 以

上,而在我国更是占到 85%~90%<sup>[3]</sup>。随着生态纺织品概念<sup>[4]</sup>逐渐深入人心,人们对四氯乙烯毒性的关注度也日益提高。在服装干洗过程中,有 5% 左右的四氯乙烯散发到空气中,受到光线影响分解为其他物质,或者随着降雨进入土壤或地下水中<sup>[5]</sup>,并且四氯乙烯会对肝、肾、中枢神经和生殖系统造成潜在伤害<sup>[6]</sup>,导致内分泌紊乱<sup>[7]</sup>,增加婴儿出生缺陷和癌症的风险<sup>[8-9]</sup>。目前,中国、英国、美国、日本等国家已经限定了其使用量。

GBZ 2.1—2007《工作场所所有害因素职业接触限值 第1部分:化学有害因素》明确规定,四氯乙烯的时间加权平均容许浓度(Permissible Concentration-Time Weighted Average, PC-TWA)为 200 mg/m<sup>3</sup>。环境行业及职业卫生标准 GB/T 300.78—2017《工作场所空气有毒物质测定 第78部分:氯乙烯、二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯》中规定,职业场所空气中四氯乙烯经过采集后使用气相色谱测定。干洗衣物中四氯乙烯残留量依据 GB/T 24115—2009《纺织品干洗后四氯乙烯残留量的测定》测试,该方法采用顶空进样装置提取样品中残留的可挥发的四氯乙烯,用气相色谱-电子俘获检测器法进行检测,该设备定性和定量均易受到假阳性和背景的干扰,操作相对复杂。随着质谱检测技术的发展及日益增长的国际检测需求,建立快速准确的 PCE 残留检测方法非常重要。本文根据四氯乙烯的化学性质,利用新型、环境友好的超临界二氧化碳(SC-CO<sub>2</sub>)萃取技术,结合气相色谱质谱联用,建立干洗后服装中残留四氯乙烯定性、定量的检测方法,以确保消费者穿戴安全。

## 1 试验部分

### 1.1 材料

纯棉标准贴衬织物(以下简称:棉贴衬),依据 GB/T 7568.2—2008《纺织品色牢度试验 标准贴衬织物 第2部分:棉和粘胶纤维》制备;涤纶标准贴衬(以下简称:涤纶贴衬),依据 GB/T 7568.4—2002《纺织品色牢度试验 聚酯标准贴衬织物规格》制备;桑蚕丝标准贴衬织物(以下简称:桑蚕丝贴衬),依据 GB/T 7568.6—2002《纺织品色牢度试验 丝标准贴衬织物规格》制备。

### 1.2 试剂

四氯乙烯(PCE,优级纯),二氯甲烷(色谱纯),乙酸乙酯(色谱纯),乙醇(色谱纯),丙酮(色谱纯),高纯 CO<sub>2</sub>(99.995%)。

### 1.3 设备

P3-08FQ 全封闭式自动干洗机(亚森洗涤设备

有限公司);7890-5977 A 气质联用仪(美国安捷伦公司);SFE-100 M-2-C10 超临界萃取系统(美国 Thar 科技有限公司)。

### 1.4 干洗方式及加标样品制备

本文所用贴衬织物均采用专业商业干洗店使用的全封闭式商业自动干洗机,按照 ISO 3175-2:2010《Textiles-Professional Care, Dry Cleaning and Wet Cleaning of Fabrics and Garments-Part 2: Procedure for Testing Performance when Cleaning and Finishing Using Tetrachloroethene》进行统一干洗,经检测,干洗后的各种材料平均四氯乙烯残留量为:棉贴衬 702 mg/kg,涤纶贴衬 2 001 mg/kg,桑蚕丝贴衬 603 mg/kg。将 3 种标准样品中各加入浓度为 60 mg/kg 的四氯乙烯,作为加标样品。

### 1.5 标准溶液的制备

准确称取四氯乙烯标准品,用二氯甲烷为溶剂制备成质量浓度为 1 000 mg/L 的标准溶液,将标准溶液置于 0~4 °C 条件下保存备用,试验时将标准溶液用二氯甲烷逐级稀释成适用浓度的标准工作溶液。

### 1.6 超临界 CO<sub>2</sub> 提取织物中的四氯乙烯

采用超临界萃取系统提取织物中 PCE,提取流程为:打开冷凝器将温度降至 3 °C,液态 CO<sub>2</sub> 在压入系统之前经过冷凝管冷却。称取样品 2.00 g(精确到±0.01 g)并剪碎至 5 mm×5 mm 以下放入萃取罐中,向夹带剂瓶中加入二氯甲烷并密封。调节屏幕系统的温度、压力、夹带剂流量和 CO<sub>2</sub> 流量,动态萃取后使用 CO<sub>2</sub> 吹扫,吹扫时间持续 5 min。将收集瓶与 SEP 接样阀连接,收集提取液。收集到的提取液用二氯甲烷稀释定容至 50 mL 容量瓶中,使用 0.45 μm 的有机相过滤膜过滤,转移至气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)样品瓶中待测。

### 1.7 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取条件对四氯乙烯提取率的影响

采用单因素法,通过选择合适的夹带剂,分析萃取压力、萃取温度、萃取时间和 CO<sub>2</sub> 流量对提取率的影响,提取过程按照 1.6 进行,经 0.45 μm 有机相过滤膜过滤,密封避光待测。

### 1.8 GC-MS 分析参数

采用 DB-5MS 色谱柱,参数设置:30 m×0.25 mm(I.D)×0.25 μm;载气采用高纯氦气(纯度为 99.999%),流速为 1.0 mL/min;升温程序为:30 °C、保温 1 min,以 10 °C/min 速度升温至 120 °C、保温 2 min,以 50 °C/min 的速度升温至 200 °C、保温 3 min。进样量为 1 μL;进样口温度 140 °C,不分

流进样; 质谱检测器接口温度和离子源温度分别为 280 ℃ 和 230 ℃; 采用全扫描模式, 扫描范围为 30~180 amu; 溶剂延迟时间 3.5 min。

### 1.9 四氯乙烯含量的计算

样品中 PCE 含量的计算公式为:

$$X = \frac{C \times V \times f}{m}$$

式中:  $X$  为样品中四氯乙烯的残留浓度, mg/kg;  $C$  为样品中四氯乙烯色谱峰的峰面积对应的四氯乙烯浓度, mg/L;  $V$  为样品的定量体积, mL;  $f$  为样品溶液稀释倍数;  $m$  为样品溶液所对应的样品质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超临界萃取夹带剂的选择

根据溶剂极性, 分别选用乙酸乙酯、二氯甲烷、丙酮和乙醇作为夹带剂进行试验。不同夹带剂种类萃取效果对比见图 1。可以看出, 对于棉、涤纶和桑蚕丝 3 种贴衬织物来说使用二氯甲烷作为夹带剂能获得较大的提取物质响应, 因此选用二氯甲烷作为提取的夹带剂。Fu 等<sup>[10]</sup> 利用超声波萃取法提取干洗后毛皮服装中四氯乙烯残留量, 同样利用二氯甲烷得到了最优的提取率。不同夹带剂流量萃取效果对比见图 2。可以看出, 当二氯甲烷夹带剂流量为 0.9 mL/min 时 3 种织物均能达到萃取平衡, 继续加大夹带剂流量, 四氯乙烯提取效果并没有显著改善。因此, 选用流量为 0.9 mL/min 的二氯甲烷作为萃取的夹带剂。

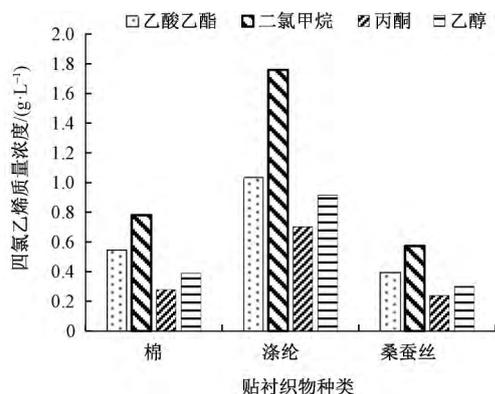


图 1 不同夹带剂种类萃取效果对比

### 2.2 试验条件的确立和优化

采用单因素法研究萃取压力、萃取温度、萃取时间及 CO<sub>2</sub> 流量对织物中四氯乙烯提取率的影响, 试验结果见图 3。可以看出, 萃取压力 30 MPa, 萃取温度 35 ℃, 萃取时间 30 min, CO<sub>2</sub> 流量为 30 g/min 的条件下, 提取率响应值最优。

### 2.3 GC-MS 对四氯乙烯的定性定量分析

利用超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术及优化后的参数提

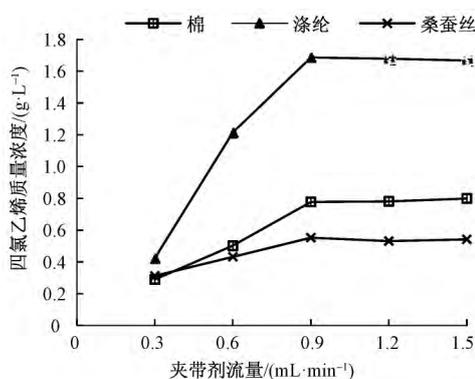


图 2 不同夹带剂流量萃取效果对比

取干洗织物中的四氯乙烯, 提取液按 1.8 中 GC-MS 进行参数分析。通过对四氯乙烯的标样分析可知, 采用 GC-MS 分析四氯乙烯的保留时间为 4.877 min, 其质谱图的各带电离子质荷比 ( $m/z$ ) 为 166、131、94 的丰度比为 100:66:23, 因此选取质荷比 166 为带电离子作为四氯乙烯定量分析的特征离子, 用外标法进行定量。60 mg/kg 的 PCE 标样总离子流图见图 4。60 mg/kg 的 PCE 标样质谱图见图 5。

### 2.4 方法验证

#### 2.4.1 标准曲线、检出限、精密度与准确度

将四氯乙烯质量浓度范围设定为 0.5~100 mg/L, 按 1.8 中的 GC-MS 分析参数进行检测。以质量浓度为横坐标, 响应值为纵坐标, 绘制标准曲线, 计算回归方程, 并根据信噪比 ( $S/N=3$ ) 计算出检出限, 以 3 倍信噪比作为定量限。试验结果表明, 标准曲线拟合建立的回归方程为:  $y=69\ 110x+6\ 400$  (其中  $y$  为组分峰面积,  $x$  为组分质量浓度, mg/L), 线性相关系数  $R^2$  为 0.999 5, 说明线性关系良好。通过试验, 根据 3 倍基线信噪比得到试验检出限 (LOD) 值为 0.9 mg/kg, 定量限为 2.7 mg/kg。为验证标准曲线的准确性, 分别配制四氯乙烯质量浓度为 1.5、5 和 50 mg/L 的标准溶液进行测定, 四氯乙烯标准曲线验证结果如表 1 所示。可以看出, 最大相对误差为 6.00%, 因此, 该方法的准确性较高。同时, 分别用 3 种不同浓度的标准溶液对该曲线进行验证, 相对误差在 2.52%~6.00% 之间, 说明曲线准确度较高。

表 1 四氯乙烯标准曲线验证结果

| 理论质量浓度/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 实测<br>峰面积 | 实测质量浓度/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 相对误<br>差/% | 标准<br>偏差 |
|----------------------------------|-----------|----------------------------------|------------|----------|
| 50.0                             | 3 374 821 | 48.74                            | 2.52       | 0.05     |
| 5.0                              | 363 699   | 5.17                             | 3.40       | 0.04     |
| 1.5                              | 103 845   | 1.41                             | 6.00       | 0.08     |

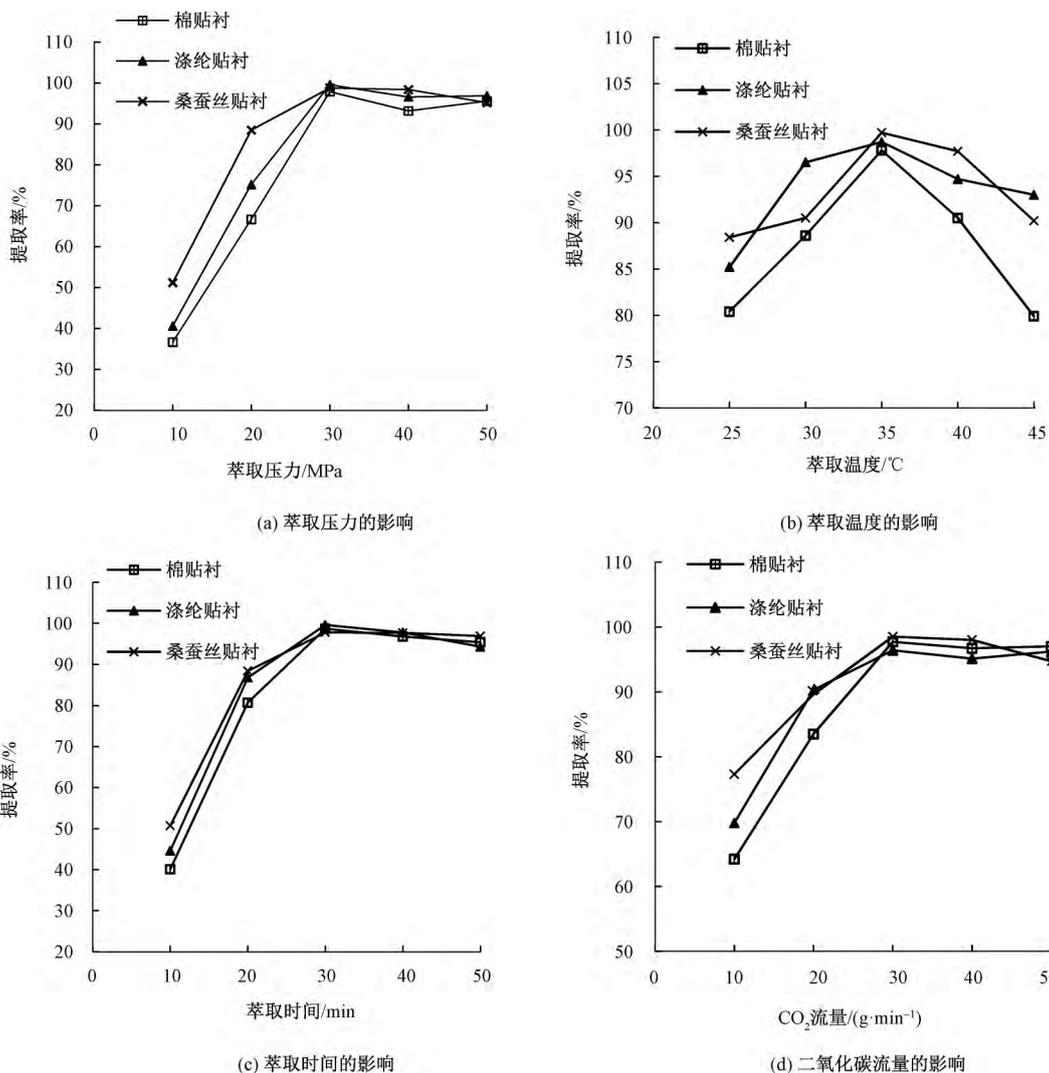


图 3 萃取压力、温度、时间及 CO<sub>2</sub> 流量对四氯乙烯提取率的影响

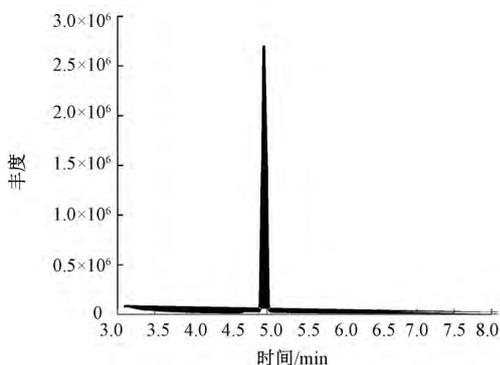


图 4 60 mg/kg 的 PCE 标样总离子流图

为考察方法的精密度,在棉贴衬、涤纶贴衬和桑蚕丝贴衬的提取溶剂中通过加标得到 6 个加标浓度为 1.0 mg/L 的溶液进行平行色谱检测,不同材料四氯乙烯加标回收率及相对标准偏差如表 2 所示。可以看出,棉贴衬、涤纶贴衬和桑蚕丝贴衬加标浓度为 1.0 mg/L 的溶液测定 6 次的相对偏差在 2.23%~3.02% 之间,因此本文方法测定的相对标准偏差 (RSD),即精密度能满足测试要求。

### 2.4.2 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术回收率验证

选择不含四氯乙烯的 3 种贴衬各 18 个样品,进行加标回收率和相对标准偏差 (RSD) 试验。在上述每种材料中分别选取 1.0、10.0 和 100.0 mg/L 的 3 个水平添加,每个水平做 6 次平行试验。由表 2 可以看出,3 种贴衬的加标回收率均在 94.1%~105.7% 之间,相对标准偏差 (RSD) 在 2.15%~3.02% 之间,说明精密度高,可满足纺织检测的需求。

## 3 结 论

① 本文试验建立了超临界 CO<sub>2</sub> 萃取检测干洗后衣物中残留四氯乙烯含量的前处理技术,萃取过程中提取的溶剂 CO<sub>2</sub> 可回收利用,避免了对环境的二次污染和对操作人员健康的影响,具有较好的环境友好性。同时,根据单因素法得到了最优萃取条件,即:选用流量为 0.9 mL/min 的二氯甲烷作为夹带剂,萃取压力 30 MPa,CO<sub>2</sub> 流量 30 g/min,萃取温度 35.0 °C,萃取时间 30 min。

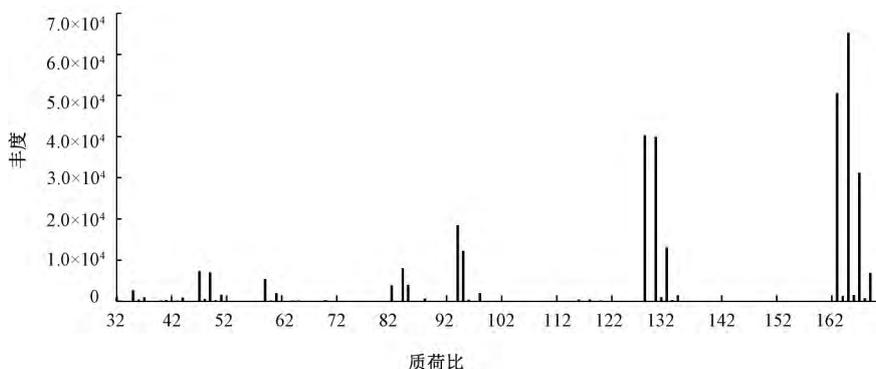


图 5 60 mg/kg 的 PCE 标样质谱图

表 2 不同标样四氯乙烯加标回收率及相对标准偏差

| 样品    | 四氯乙烯标准质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 加标回收率/% |       |       |       |       |       |       | 相对标准偏差 RSD/% |
|-------|----------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|
|       |                                  | 1 次     | 2 次   | 3 次   | 4 次   | 5 次   | 6 次   | 平均值   |              |
| 涤纶贴衬  | 1.0                              | 98.8    | 99.5  | 105.7 | 99.4  | 99.2  | 101.7 | 100.9 | 2.40         |
|       | 10.0                             | 102.5   | 105.6 | 103.9 | 97.4  | 107.2 | 103.1 | 102.7 | 2.98         |
|       | 100.0                            | 96.9    | 101.8 | 101.7 | 103.2 | 104.9 | 98.9  | 101.1 | 2.62         |
| 棉贴衬   | 1.0                              | 102.3   | 97.8  | 98.9  | 93.9  | 99.6  | 102.7 | 97.9  | 3.02         |
|       | 10.0                             | 99.4    | 104.7 | 99.1  | 97.2  | 101.7 | 97.5  | 99.9  | 2.59         |
|       | 100.0                            | 94.8    | 101.7 | 99.2  | 97.3  | 97.7  | 98.2  | 97.1  | 2.15         |
| 桑蚕丝贴衬 | 1.0                              | 98.4    | 96.9  | 91.7  | 96.1  | 94.1  | 95.2  | 95.0  | 2.23         |
|       | 10.0                             | 104.1   | 105.4 | 96.1  | 101.4 | 99.9  | 103.1 | 102.4 | 3.02         |
|       | 100.0                            | 95.8    | 97.4  | 104.3 | 102.4 | 97.8  | 99.5  | 98.4  | 3.00         |

②萃取物经 GC-MS 检测分析,外标法定量,所建立标准曲线线性相关性达 0.999 9,方法检测限低至 0.9 mg/kg;结果相对误差小于 2.15%,故本文检测方法准确度高,且检测限满足各种标准和法规对于四氯乙烯限量要求。

③各种材料的加标回收率在 94.1%~105.7% 之间,RSD 小于 3.02%,故本文方法精密度高,可以满足日常检测需求。

参考文献:

[1] STEFANIE Hellweg, EVANGELIA Demou, MARTIN Scheringer, et al. Confronting workplace exposure to chemicals with LCA: examples of trichloroethylene and perchloroethylene in metal degreasing and dry cleaning[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(19): 7741-8.

[2] MULLIGAN C N, YONG R N, GIBBS B F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review[J]. Engineering Geology, 2001, 60(1-4): 371-380.

[3] 张应松,刘贤春. 合肥 800 多家洗衣店何时集中入园[J]. 环境教育, 2017(4): 76-79.

[4] BROWN D P, KAPLAN S D. Retrospective cohort mortality study of dry cleaner workers using perchloroethylene [J]. Journal of Occupational Medicine Official Publication of the Industrial Medical Association, 1987, 29(6): 535.

[5] 袁永永,郭明,徐国飞. 干洗面料四氯乙烯残留行为研究[J]. 中国化工贸易. 2015, 29: 163.

[6] PERRIN M C, OPLER M G, HARLAP S, et al. Tetrachloroethylene exposure and risk of schizophrenia: Offspring of dry cleaners in a population birth cohort, preliminary findings [J]. Schizophrenia Research, 2007, 90(1): 251-254.

[7] GUHA N, LOOMIS D, GROSSE Y, et al. Carcinogenicity of trichloroethylene, tetrachloroethylene, some other chlorinated solvents, and their metabolites [J]. Lancet Oncology, 2012, 13(12): 1192-1193.

[8] 陈荣圻. 欧洲生态纺织品法规及技术标准发展动态[J]. 印染助剂, 2004, 21(4): 50-54.

[9] 李志萍,陈肖刚,沈照理. 污染河流中的氯代烃对土壤及浅层地下水的影响[J]. 灌溉排水学报, 2008, 27(2): 18-21.

[10] FU K, WANG L, BAO Q, et al. Determination and release rate of tetrachloroethylene residues in dry-cleaned fur garments [J]. Fibers & Polymers, 2017, 18(1): 196-201.