

# 纺织品中19种含氯苯酚的定量分析检测

## Quantitation of 19 Chlorophenols in Textiles by LC-MS/MS

陈玉锃<sup>1</sup>, 梁花<sup>2</sup>, 刘冰洁<sup>1</sup>, 郭立海<sup>1</sup>

Chen Yukun<sup>1</sup>, Liang Hua<sup>2</sup>, Liu Bingjie<sup>1</sup>, Guo Lihai<sup>1</sup>

<sup>1</sup> SCIEX中国应用技术中心; <sup>2</sup> 广州质量监督检测研究院

**英文关键词:** Chlorophenols, Textiles, APCI

### 1 前言

含氯苯酚常作为杀虫剂和杀菌剂添加于纺织材料, 以起到防虫、防霉和防蛀的作用。除此之外一些纺织染料的合成会使用含氯苯酚作为中间体。由于具有肝脏毒性、发育毒性及内分泌干扰性<sup>[1]</sup>, 含氯苯酚已被世界卫生组织 (WHO) 列入优先污染物和潜在致癌物名单。国际生态纺织协会的 Oeko-Tex 标准及我国现行的《生态纺织品技术要求》均对纺织品中的含氯苯酚残留量做出限量要求<sup>[2-3]</sup>。

现有的检测标准和方法主要有气相色谱、气相色谱-质谱法、液相色谱以及液相色谱-质谱法<sup>[4-7]</sup>。但检测的灵敏度及可靠性限制较大。因此建立一套准确测定纺织品中含氯苯酚含量的液相色谱串联质谱法具有重大的意义。

### 2 实验方法

#### 2.1 样品前处理

取10 × 10 cm代表性试样, 剪碎至2 × 2 mm及以下。称取1.0g (精确至1 mg) 试样, 置于50 mL硬质玻璃管中, 加入10 mL甲醇, 在60°C水浴中超声提取60 min, 冷却后取1 mL上清液过0.22 μm孔径有机滤膜, 供液相色谱—串联质谱测定。

#### 2.2 液相条件

液相色谱仪: SCIEX ExionLC™系统

色谱柱: Poroshell 120 EC-C18, 2.7 μm, 3 × 100 mm

流速: 0.4 mL/min

流动相A: 水 (5 mM 乙酸铵) 流动相B: 甲醇

柱温: 30°C

洗脱程序: 梯度洗脱 (如表1)

**表1.** 流动相洗脱程序

Time (min)	A%	B%
0	70	30
6	35	65
9.5	35	65
10	5	95
12	5	95
12.1	70	30
14	70	30

#### 2.3 质谱条件

电离模式: 大气压化学电离 (atmospheric pressure chemical ionization, APCI), 负离子模式。

离子源参数:

气帘气 (CUR): 30 psi 碰撞气 (CAD): 6

离子源温度 (TEM): 450 °C 针电流 (NC): -3 μA

雾化气 (Gas1): 60 psi

表2. 离子对信息表

序号	中文名称	Q1	Q3	RT (min)	ID	DP	CE
1	2-氯苯酚	127	35	5.31	2-MCP 1	-64	-33
		129	37	5.31	2-MCP 2	-64	-33
2	3-氯苯酚	127	35	5.95	3-MCP 1	-80	-38
		129	37	5.95	3-MCP 2	-80	-38
3	4-氯苯酚	127	35	6.08	4-MCP 1	-50	-38
		129	37	6.08	4-MCP 2	-50	-38
4	2,3-二氯苯酚	161	125	7.05	2,3-DCP 1	-35	-21
		161	35	7.05	2,3-DCP 2	-35	-41
5	2,4-二氯苯酚	161	125	7.56	2,4-DCP 1	-35	-23
		161	35	7.56	2,4-DCP 2	-35	-30
6	2,5-二氯苯酚	161	125	7.32	2,5-DCP 1	-35	-23
		161	35	7.32	2,5-DCP 2	-35	-50
7	2,6-二氯苯酚	161	35	6.26	2,6-DCP 1	-35	-50
		161	125	6.26	2,6-DCP 2	-35	-30
8	3,4-二氯苯酚	161	125	7.72	3,4-DCP 1	-65	-23
		161	35	7.72	3,4-DCP 2	-65	-50
9	3,5-二氯苯酚	161	125	8.58	3,5-DCP 1	-65	-25
		161	35	8.58	3,5-DCP 2	-65	-50
10	2,3,4-三氯苯酚	195	159	8.74	2,3,4-TrCP 1	-80	-30
		195	35	8.74	2,3,4-TrCP 2	-80	-44
11	2,3,5-三氯苯酚	195	159	9.10	2,3,5-TrCP 1	-80	-30
		195	35	9.10	2,3,5-TrCP 2	-80	-44
12	2,3,6-三氯苯酚	195	159	6.84	2,3,6-TrCP 1	-80	-30
		195	35	6.84	2,3,6-TrCP 2	-80	-44
13	2,4,5-三氯苯酚	195	159	9.17	2,4,5-TrCP 1	-80	-30
		195	35	9.17	2,4,5-TrCP 2	-80	-44
14	2,4,6-三氯苯酚	195	35	7.81	2,4,6-TrCP 1	-80	-44
		195	159	7.81	2,4,6-TrCP 2	-80	-30
15	3,4,5-三氯苯酚	195	159	10.40	3,4,5-TrCP 1	-80	-30
		195	35	10.40	3,4,5-TrCP 2	-80	-44
16	2,3,4,5-四氯苯酚	231	193	10.21	2,3,4,5-TeCP 1	-60	-30
		229	35	10.21	2,3,4,5-TeCP 2	-60	-45
17	2,3,4,6-四氯苯酚	229	35	7.60	2,3,4,6-TeCP 1	-60	-45
		231	35	7.60	2,3,4,6-TeCP 2	-60	-45
18	2,3,5,6-四氯苯酚	231	193	7.35	2,3,5,6-TeCP 1	-60	-30
		229	35	7.35	2,3,5,6-TeCP 2	-60	-45
19	五氯苯酚	264.8	35	8.10	PCP 1	-60	-50
		264.8	37	8.10	PCP 2	-60	-50

### 3 实验结果

#### 3.1 同分异构体分离

19种氯酚中同分异构体组分较多，因此实现这些同分异构体的色谱分离尤为重要。如图1所示，除三氯苯酚外，其余含氯苯酚的同分异构体都基本实现基线分离。

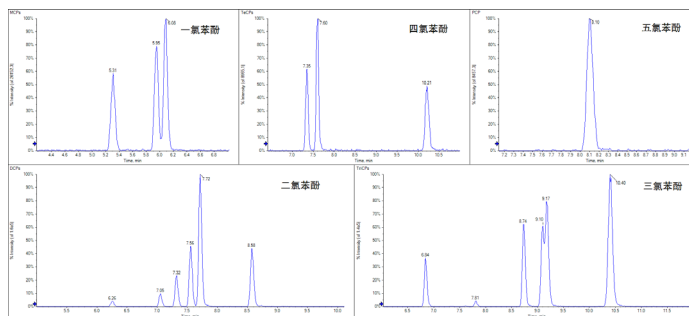


图1. 19种含氯苯酚的提取离子色谱图

#### 3.2 标准曲线及灵敏度结果

19种含氯苯酚在  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围内具有良好的线性关系 ( $r > 0.997$ )，定量限低于 GB/T 18885-2020 《生态纺织品技术要求》及 Oeko-Tex 标准的A类限量要求 (表3)。无需对提取液进行浓缩，该方法灵敏度达到甚至部分化合物优于方法标准 SN/T 5235-2020 《进出口纺织品 19种含氯苯酚残留量的测定 液相色谱-质谱法》中 0.05 mg/kg 的测定下限。

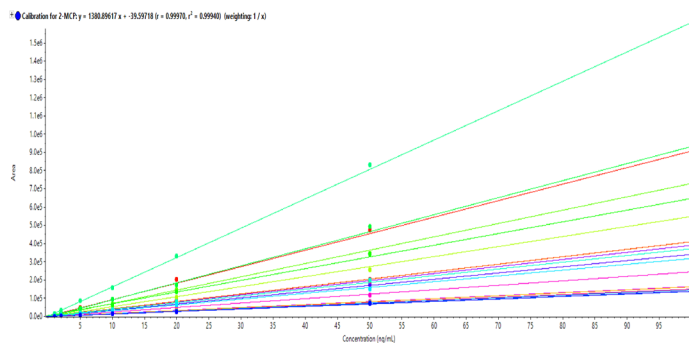


图2. 19种含氯苯酚的标准曲线图

表3. 国标及Oeko-Tex 标准限量要求 (单位: mg/kg)

项目	婴幼儿用品	直接接触皮肤用品	非直接接触皮肤用品	装饰用品
五氯苯酚 (PCP)	< 0.05	< 0.5	< 0.5	< 0.5
四氯苯酚 (TeCP) 总量	< 0.05	< 0.5	< 0.5	< 0.5
三氯苯酚 (TrCP) 总量	< 0.2	< 2.0	< 2.0	< 2.0
二氯苯酚 (DCP) 总量	< 0.5	< 3.0	< 3.0	< 3.0
一氯苯酚 (MCP) 总量	< 0.5	< 3.0	< 3.0	< 3.0

表4. 19种含氯苯酚连续进样重复性及加标回收率

化合物名称	连续进样标准偏差 (%)	低浓度基质加标回收率 (%)	高浓度基质加标回收率 (%)
2-氯苯酚	1.92	102.4 ± 1.9	115.3 ± 2.1
3-氯苯酚	1.97	99.7 ± 4.3	83.2 ± 1.9
4-氯苯酚	1.47	110.2 ± 2.3	78.4 ± 2.1
2,3-二氯苯酚	1.74	107.1 ± 1.4	87.4 ± 1.3
2,4-二氯苯酚	2.00	110.1 ± 1.9	81.4 ± 1.9
2,5-二氯苯酚	1.47	106.6 ± 2.8	80.3 ± 0.9
2,6-二氯苯酚	0.62	100.2 ± 2.2	83.7 ± 1.5
3,4-二氯苯酚	1.46	111.3 ± 1.1	86.5 ± 1.5
3,5-二氯苯酚	1.78	108.4 ± 2.8	80.3 ± 2.7
2,3,4-三氯苯酚	1.43	109.1 ± 2.6	81.1 ± 2.8
2,3,5- & 2,4,5-三氯苯酚*	1.67	91.9 ± 2.1	85.6 ± 1.6
2,3,6-三氯苯酚	1.47	106.8 ± 2.4	79.2 ± 1.9
2,4,6-三氯苯酚	1.45	106.3 ± 1.7	77.6 ± 2.4
3,4,5-三氯苯酚	1.97	115.1 ± 1.1	86.2 ± 1.1
2,3,4,5-四氯苯酚	1.92	104.2 ± 2.6	79.2 ± 1.5
2,3,4,6-四氯苯酚	1.98	108.9 ± 3.1	79.5 ± 1.7
2,3,5,6-四氯苯酚	1.72	98.8 ± 3.1	74.9 ± 2.2
五氯苯酚	1.48	101.1 ± 2.8	80.3 ± 1.7

\*：2,3,5-三氯苯酚和2,4,5-三氯苯酚合并计算。

### 3.3 方法重复性及回收率

位于定量限附近浓度的标准品连续进样6针，19种含氯苯酚的标准偏差在0.62-2.00%之间，仪器的稳定性良好。加标回收率均在74.9-115.3%之间（每个加标浓度6个平行样）。（表4）

### 总结

建立了一种基于SCIEX LC-MS/MS APCI离子源分析纺织品和皮革中19种含氯苯酚的检测方法。该方法的灵敏度高、重复性好、准确度高，能完全满足GB/T 18885-2020《生态纺织品技术要求》和Oeko-Tex标准的限量要求。

### 参考文献

- [1] Igbinosa E O, Odjajare E E, Chigor V N, et al. Toxicological Profile of Chlorophenols and Their Derivatives in the Environment: The Public Health Perspective[J]. The Scientific World Journal, 2013, (2013-4-3), 2013, 2013:75-84.
- [2] International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology. Oeko-Tex Standard 100 [EB/OL]. <https://www.oeko-tex.com>
- [3] GB/T 18885-2020 生态纺织品技术要求[S].
- [4] 谢正瑞, 刘晓暄. 气相色谱测定皮革与纺织品中五氯苯酚的研究[J]. 测试技术学报, 2013, 27(04):331-335.
- [5] 任庆云, 王松涛. 气相色谱-质谱法测定纺织品中10种含氯苯酚的含量[J]. 现代化工, 2016, 36(10):193-197. DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.048.
- [6] 刘谦光, 陈战国, 高永吉, 万秀琴. 高效液相色谱法测定皮革中五氯苯酚的残留量[J]. 化学世界, 1991(11):503-505. DOI:10.19500/j.cnki.0367-6358.1991.11.009.
- [7] SN/T 5235-2020 进出口纺织品 19种含氯苯酚残留量的测定 液相色谱-质谱法[S]

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2023 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15618-ZH-A



#### SCIEX中国

北京分公司  
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院  
1号楼5层  
电话: 010-5808-1388  
传真: 010-5808-1390  
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心  
上海市长宁区福泉北路518号  
1座502室  
电话: 021-2419-7201  
传真: 021-2419-7333  
官网: [sciex.com.cn](http://sciex.com.cn)

广州办公室  
广州国际生物岛星岛环北路1号  
B2栋501、502单元  
电话: 020-8842-4017

官方微信: SCIEX-China