

气相色谱-质谱法同时测定染整助剂中 18种氯代烃类有机溶剂

汤娟, 周佳, 钱凯, 丁友超*

(南京海关工业产品检测中心, 江苏 南京 210001)

摘要:建立了同时测定染整助剂中18种氯代烃类有机溶剂的气相色谱-质谱(GC-MS)检测方法。加入适量氯化钠的染整助剂样品经正十四烷振荡提取后,以DB-624超高惰性毛细管柱(30 m×0.25 mm, 1.4 μm)为色谱柱进行分离分析,电子轰击(EI)离子源选择离子监测(SIM)模式进行质谱监测,外标法定量。结果显示,18种氯代烃类有机溶剂可在19 min内完成色谱分离分析,在0.2~100 mg/L质量浓度范围内线性关系良好,相关系数(r^2)均不低于0.999 2,检出限(LODs, $S/N=3$)和定量下限(LOQs, $S/N=10$)分别为0.033~0.063 mg/L和0.11~0.19 mg/L。在低、中、高3个加标浓度水平下,阴性样品荧光增白剂1#(液体)和柔软剂2#(固体)中18种氯代烃类有机溶剂的平均加标回收率分别为93.3%~104%和92.7%~104%,相对标准偏差(RSD, $n=6$)分别为3.5%~5.3%和3.2%~5.4%。对23种不同性能的染整助剂进行测定,在3种染整助剂中检出四氯乙烯。该方法灵敏度和准确度高,精密度好,适用于各种染整助剂中18种氯代烃类有机溶剂的测定,为染整助剂的质量监控提供了参考。

关键词:气相色谱-质谱;氯代烃类有机溶剂;染整助剂

中图分类号: O657.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2020)08-1023-06

Simultaneous Determination of 18 Chlorinated Hydrocarbon Organic Solvents in Dyeing and Finishing Auxiliaries by Gas Chromatography - Mass Spectrometry

TANG Juan, ZHOU Jia, QIAN Kai, DING You-chao*

(Nanjing Customs Industrial Products Testing Center, Nanjing 210001, China)

Abstract: A method of gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS) was developed for the simultaneous determination of 18 chlorinated hydrocarbon organic solvents in dyeing and finishing auxiliaries. The sample of dyeing and finishing auxiliaries with proper amount of sodium chloride was extracted by oscillation with *n*-tetradecane, then separated on a DB - 624 IU column (30 m × 0.25 mm, 1.4 μm), and finally detected by GC - MS with EI source in SIM mode. External standard method was used for the quantitative determination. Results revealed that the 18 chlorinated hydrocarbon organic solvents could be separated within 19 min, and their calibration curves showed good linearity in the range of 0.2 - 100 mg/L with correlation coefficients (r^2) no less than 0.999 2. The limits of detection (LODs, $S/N=3$) and the limits of quantification (LOQs, $S/N=10$) were in the ranges of 0.033 - 0.063 mg/L and 0.11 - 0.19 mg/L, respectively. At three spiked levels of low, medium and high, the average recoveries for 18 analytes in fluorescent brightener 1# (liquid) and softener 2# (solid) were in the ranges of 93.3% - 104% and 92.7% - 104%, with their relative standard deviations (RSDs) of 3.5% - 5.3% and 3.2% - 5.4% ($n=6$), respectively. This method was applied in the determination of 23 dyeing and finishing auxiliaries with different properties, and tetrachloroethylene was detected in 3 dyeing and finishing auxiliaries. With the advantages of high sensitivity, good precision and accuracy, the method is suitable for the determination of chlorinated hydrocarbon organic solvents in all kinds of dyeing and finishing auxiliaries, and provides a good strategy for further quality control of dyeing and finishing auxiliaries.

收稿日期: 2020-04-28; 修回日期: 2020-06-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0214803); 南京海关科研项目(2019KJ25)

* 通讯作者: 丁友超, 博士, 研究员, 研究方向: 生态纺织品和染整助剂检测及安全性能评估, E-mail: michaeldyce@163.com

Key words: gas chromatography – mass spectrometry (GC – MS); chlorinated hydrocarbon organic solvents; dyeing and finishing auxiliaries

氯代烃类有机溶剂在纺织染整助剂中主要用于合成纤维、塑料、树脂用粘合剂、荧光增白剂和阻燃剂等,在服装和制鞋业中,此类溶剂也可用作整理剂、清洗剂、印花剂和黏合剂等。但人若长期吸入氯代烃类有机溶剂蒸汽将会引起慢性中毒现象,如三氯乙烯和二氯甲烷会引起中毒性神经衰弱、植物神经功能紊乱和中毒性神经末梢炎,氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯和三氯丙烷等会引起脂肪肝、肝细胞坏死和肾功能减退等^[1]。国内外相关法规对氯代烃类有机溶剂均有限用要求,欧盟化学品注册、评估、许可和限制(REACH)法规附件 17 规定 9 种氯代烃类有机溶剂的使用限量为 0.1%^[2];欧盟化学品管理局(ECHA)公布的高关注度物质(SVHC)第 3 批、第 5 批和第 6 批清单中分别包含了 3 种氯代烃类有机溶剂^[3-5];日华化学发布的有害化学物质零排放(ZDHC – MRSL)清单指定的有害物质中规定 4 种氯代烃类有机溶剂不得有意使用^[6];生态纺织品标准 Oeko – Tex Standard 100 附录 7 中则规定了 14 种氯代烃类有机溶剂的使用限量为 1 mg/kg^[7];华盛顿儿童安全保护法案(CSPA)将 4 种氯代烃类有机溶剂列入需要高度关注的用于儿童用品的化学物质清单(CHCCs)^[8]。

目前,国内外针对有机溶剂检测的标准和文献主要集中于化妆品^[9-10]、药物^[11-13]、食品^[14]、纺织品^[15]、塑料制品^[16-17]和皮革^[18-19]等基质,但染整助剂与其它基质相比,不仅种类繁多,且均以混合液体或固体状态存在,其化学试剂含量高、成分复杂、干扰物质多。染整助剂是纺织服装和皮革等消费品的生产原料,有必要尽快建立其中氯代烃类有机溶剂的测定方法,从源头上对纺织染整助剂和纺织产品的质量监控提供技术支撑。针对染整助剂中有机溶剂的检测也有少量文献报道^[20],本研究选择将气相色谱优良的分离性和质谱鉴定的高选择性结合的气相色谱 – 质谱技术,建立了染整助剂中 18 种氯代烃类有机溶剂的测定方法,涵盖了 Reach 法规附录 17、SVHC 清单、ZDHC 清单、Oeko – Tex Standard 100、和 CSPA 中涉及的所有氯代烃有机溶剂。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Trace DSQ II 气相色谱 – 质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); LDZ5 – 2 离心机(美国 Sigma 公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司); PL602 – L 和 ML54 型电子天平(感量 0.01 g 和 0.000 1 g,梅特勒 – 托利多仪器上海有限公司)。

正十四烷(纯度 >99%, GC 级,上海安谱实验科技股份有限公司);氯化钠和无水硫酸钠(分析纯,南京试剂有限公司)。二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1, 1-二氯乙烷、1, 2-二氯乙烷、1, 1, 1-三氯乙烷、1, 1, 2-三氯乙烷、1, 1, 1, 2-四氯乙烷、1, 1, 2, 2-四氯乙烷、五氯乙烷、六氯乙烷、1, 2, 3-三氯丙烷、1, 1-二氯乙烯、顺-1, 2-二氯乙烯、反-1, 2-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯和六氯丁二烯 18 种氯代烃有机溶剂标准品纯度均大于 99.0%, 购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。

消泡剂、练染同浴去油剂、增稠剂、涂层剂 1#、涂层剂 2#、阻燃剂、粘合剂、起毛柔软剂、修补剂、匀染剂 1#、匀染剂 2#、去油剂 1#、去油剂 2#、去油剂 3#、去油剂 4#、蓬松柔软剂 1#、非离子抗静电剂、防滑移剂、荧光增白剂 1#、荧光增白剂 2#、柔软剂 2#、环保树脂、防水防油加工剂 23 个实际样品均由浙江某公司提供。

1.2 标准溶液的配制

单标储备液:准确称取 18 种氯代烃类有机溶剂各 100 mg, 分别用正十四烷溶解并定容至 10 mL, 配成质量浓度均为 10 000 mg/L 的氯代烃类有机溶剂单标储备液, 于 4 °C 冷藏保存。

标准工作液:分别移取 0.5 mL 18 种氯代烃类有机溶剂单标储备液于 10 mL 容量瓶中,并用正十四烷定容至刻度,配成 500 mg/L 的混合标准工作液;再用正十四烷逐级稀释,配成质量浓度为 0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 mg/L 的系列标准工作液。

1.3 样品前处理

称取 0.5 g(精确至 0.01 g)样品,置于 50 mL 离心管中,加入适量 NaCl 和 5 mL 正十四烷,振摇提取 20 min,以 8 000 r/min 离心 3 min,再加入适量无水硫酸钠,取部分上清液,供 GC – MS 测定。必

要时可稀释后再进样分析。

1.4 仪器条件

色谱条件：色谱柱为 J&W DB-624 超高惰性毛细管柱(30 m×0.25 mm, 1.4 μm)。升温程序：初始温度 50 ℃，保持 5 min，以 10 ℃/min 升至 240 ℃，保持 2 min。进样口温度 250 ℃；载气为高纯氮气(99.999%)，流速为 1.0 mL/min；分流进样，分流比为 10:1；进样量 1.0 μL。

质谱条件：电子轰击(EI)离子源，电离能量 70 eV，离子源温度 230 ℃，四极杆温度 150 ℃，传输线温度 280 ℃，溶剂延迟时间为 0 min，19 min 时关闭检测器，选择离子监测(SIM)模式，18 种氯代烃类有机溶剂的质谱分析参数见表 1。

表 1 18 种氯代烃类有机溶剂的保留时间和监测离子

Table 1 Retention times and monitoring ions of the 18 chlorinated hydrocarbon organic solvents

No.	Compound	CAS No.	Retention time/min	Monitoring ions(<i>m/z</i>)
1	Vinylidene chloride(1, 1-二氯乙烯)	75-35-4	2.853	61*, 96, 63
2	Dichloromethane(二氯甲烷)	75-09-2	3.341	49*, 84, 86
3	<i>trans</i> -1, 2-Dichloroethylene(反-1, 2-二氯乙烯)	156-60-5	3.680	61*, 96, 98
4	1, 1-Dichloroethane(1, 1-二氯乙烷)	75-34-3	4.222	63*, 65, 83
5	<i>cis</i> -1, 2-Dichloroethylene(顺-1, 2-二氯乙烯)	156-59-2	5.133	61*, 96, 98
6	Chloroform(氯仿)	67-66-3	5.661	83*, 85, 47
7	1, 1, 1-Trichloroethane(1, 1, 1-三氯乙烷)	71-55-6	5.962	97*, 99, 61
8	Carbon tetrachloride(四氯化碳)	56-23-5	6.254	117*, 119, 82
9	1, 2-Dichloroethane(1, 2-二氯乙烷)	107-06-2	6.574	62*, 64, 49
10	Trichloroethylene(三氯乙烯)	79-01-6	7.592	130*, 132, 95
11	1, 1, 2-Trichloroethane(1, 1, 2-三氯乙烷)	79-00-5	10.185	97*, 83, 61
12	Tetrachloroethylene(四氯乙烯)	127-18-4	10.405	166*, 129, 94
13	1, 1, 1, 2-Tetrachloroethane(1, 1, 1, 2-四氯乙烷)	630-20-6	11.813	131*, 117, 95
14	1, 1, 2, 2-Tetrachloroethane(1, 1, 2, 2-四氯乙烷)	79-34-5	13.662	83*, 95, 60
15	1, 2, 3-Trichloropropane(1, 2, 3-三氯丙烷)	96-18-4	13.714	75*, 110, 61
16	Pentachloroethane(五氯乙烷)	76-01-7	14.602	167*, 117, 130
17	Hexachloroethane(六氯乙烷)	67-72-1	16.145	117*, 201, 166
18	Hexachloro-1, 3-butadiene(六氯丁二烯)	87-68-3	18.450	225*, 190, 260

* quantitative ion

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

18 种氯代烃类有机溶剂包括多种同分异构体，极性跨度大，分离难度较大。因此本文选择专为分析挥发性优控污染物和残留溶剂设计的 DB-624 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 1.4 μm)为分析柱，该柱的填料由 6% 氰丙基-苯基和 94% 的二甲基聚硅氧烷组成，属于中等极性柱，对非极性和极性化合物均具有较好的分离效果。18 种氯代烃类有机溶剂的选择离子流色谱图见图 1，图中 1, 1, 2, 2-四氯乙烷与 1, 2, 3-三氯丙烷色谱峰虽未能完全分离，但可根据两者不同的碎片离子进行区分并定性定量。

2.2 前处理优化

2.2.1 提取溶剂的选择 18 种氯代烃类有机溶剂易挥发，尤其是 1, 1-二氯乙烯和二氯甲烷等氯代烃的色谱保留时间短，若采用常用试剂(丙酮、甲醇、乙酸乙酯和正己烷等)为进样溶剂会出现分析物色谱峰与溶剂峰重合的现象。因此，实验选择溶解性较好的高沸点溶剂正十四烷为进样溶剂，并取消溶剂延迟时间，结果发现 18 种待测化合物在正十四烷溶剂峰前完全出峰，且均有较高响应，保证了待测

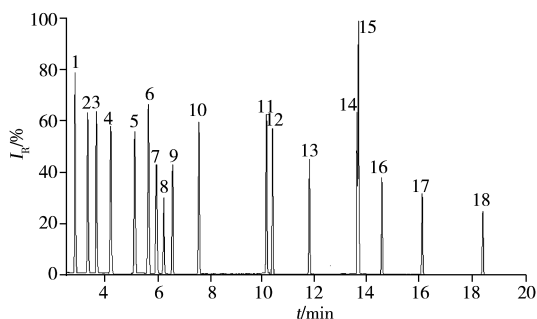


图 1 18 种氯代烃有机溶剂的选择离子流色谱图
Fig. 1 SIM chromatogram of the 18 chlorinated hydrocarbon organic solvents
the peak number 1-18 were the same as those in Table 1

物的有效色谱分离和准确定量。但由于正十四烷极性较弱,直接作为提取溶剂时,极性较大的氯代烃类有机溶剂提取率较低。样品中加入氯化钠可产生“盐析”效应,通过改变待测组分的分配系数来提高提取率。结果表明,加入适量氯化钠后 18 种氯代烃类有机溶剂的回收率均能满足检测要求。

2.2.2 称样量的优化 染整助剂是由各种助剂配制而成的混合物,其化学试剂含量高、成分复杂、干扰物质多,因此实验考察了不同称样量(0.2、0.5、1.0、2.0 g)对分析的影响。结果表明,称样量过少时,平行性较差;称样量过大又导致提取时乳化现象较严重;另经试验可知,染整助剂中若添加氯代烃类有机溶剂,添加量一般较大,因此若称样量过大,还会导致提取液中待测组分含量过高,严重超出仪器检测范围,从而对仪器造成严重损伤,综合考虑实验选择称样量为 0.5 g。

2.2.3 振摇时间的优化 本研究采用液液萃取,其振摇提取时间是关键因素,因此实验选择阴性增稠剂为样品基质,考察了不同振摇时间(0、5、10、15、20、25、30 min)对 18 种氯代烃类有机溶剂(加标量均为 500 mg/kg)提取效率的影响。结果显示,18 种氯代烃类有机溶剂的提取效率随着振摇时间的延长而增加,在振摇时间为 20 min 时达到最大值,因此选择最佳振摇时间为 20 min。

2.3 方法学评价

2.3.1 线性范围、检出限与定量下限 在优化条件下,取“1.2”配制的系列混合标准工作液进行分析,以各组分定量离子峰面积(Y)对其质量浓度(X , mg/L)进行线性回归。结果显示,18 种氯代烃类有机溶剂均在 0.2~100 mg/L 质量浓度范围内线性良好,相关系数(r^2)均不小于 0.999 2(表 2)。在阴性样品(柔软剂 2#)中分别添加不同水平的待测组分,以 3 倍和 10 倍信噪比(S/N)分别确定 18 种氯代烃类有机溶剂的检出限(LOD)和定量下限(LOQ)。结果显示,18 种氯代烃类有机溶剂的 LOD 为 0.033~0.063 mg/L, LOQ 为 0.11~0.19 mg/L,均能满足检测要求。

表 2 阴性样品中 18 种氯代烃类有机溶剂的线性范围、回归方程、相关系数、检出限和定量下限
Table 2 Linear ranges, regression equation, correlation coefficients(r^2), limits of detection(LODs) and limits of quantification(LOQs) of the 18 chlorinated hydrocarbon organic solvents in negative sample

Compound	Linear range(mg/L)	Regression equation	r^2	LOD(mg/L)	LOQ(mg/L)
Vinylidene chloride	0.2~100	$Y = 65\ 656X - 88\ 674.7$	0.999 2	0.063	0.19
Dichloromethane	0.2~100	$Y = 27\ 135.2X - 50\ 108.3$	0.999 4	0.053	0.16
<i>trans</i> -1, 2-Dichloroethylene	0.2~100	$Y = 62\ 116.6X - 85\ 445$	0.999 8	0.050	0.15
1, 1-Dichloroethane	0.2~100	$Y = 78\ 547.5X - 177\ 865$	0.999 2	0.060	0.18
<i>cis</i> -1, 2-Dichloroethylene	0.2~100	$Y = 50\ 450.3X - 118\ 354$	0.999 5	0.046	0.14
Chloroform	0.2~100	$Y = 45\ 145.6X - 88\ 888$	0.999 3	0.033	0.16
1, 1, 1-Trichloroethane	0.2~100	$Y = 64\ 970.4X - 143\ 745$	0.999 5	0.053	0.18
Carbon tetrachloride	0.2~100	$Y = 60\ 481.1X - 168\ 856$	0.999 8	0.056	0.17
1, 2-Dichloroethane	0.2~100	$Y = 44\ 494.7X - 96\ 315.5$	0.999 4	0.056	0.17
Trichloroethylene	0.2~100	$Y = 51\ 095.2X - 132\ 790$	0.999 9	0.063	0.19
1, 1, 2-Trichloroethane	0.2~100	$Y = 23\ 734.5X - 41\ 697$	0.999 4	0.046	0.14
Tetrachloroethylene	0.2~100	$Y = 48\ 275.8X - 140\ 927$	0.999 5	0.036	0.11
1, 1, 1, 2-Tetrachloroethane	0.2~100	$Y = 30\ 768.8X - 102\ 032$	0.999 7	0.050	0.15
1, 1, 2, 2-Tetrachloroethane	0.2~100	$Y = 32\ 429.2X - 52\ 850.9$	0.999 6	0.056	0.17
1, 2, 3-Trichloropropane	0.2~100	$Y = 54\ 177.9X - 61\ 322.2$	0.999 3	0.046	0.14
Pentachloroethane	0.2~100	$Y = 21\ 862.8X - 72\ 393.7$	0.999 7	0.050	0.15
Hexachloroethane	0.2~100	$Y = 39\ 322.6X - 159\ 570$	0.999 9	0.047	0.14
Hexachloro-1, 3-butadiene	0.2~100	$Y = 39\ 999.6X - 187\ 695$	0.999 8	0.048	0.14

2.3.2 回收率与精密度 取荧光增白剂 1#(液体)和柔软剂 2#(固体) 2 个阴性样品,分别向其中添加 10、100、500 mg/kg 3 个浓度水平的 18 种氯代烃类有机溶剂,在优化条件下处理并测定,每个浓度水平平行实验 6 次,重复测定 2 次,计算 18 种氯代烃类有机溶剂的平均回收率和相对标准偏差(RSD)。结果表明,18 种氯代烃类有机溶剂在荧光增白剂 1#和柔软剂 2#中的平均回收率为 93.3%~104% 和 92.7%~104%, RSD($n=6$)分别为 3.5%~5.3% 和 3.2%~5.4%(表 3),表明本方法准确、可靠。

表 3 阴性样品中 18 种氯代烃类有机溶剂的加标回收率和相对标准偏差($n=6$)
Table 3 Recoveries and relative standard deviations(RSDs) of the 18 chlorinated hydrocarbon organic solvents in negative samples($n=6$)

Compound	Added (mg/kg)	Fluorescent whitening agent 1#		Softener 2#	
		Recovery(%)	RSD(%)	Recovery(%)	RSD(%)
Vinylidene chloride	10, 100, 500	95.3, 96.8, 95.9	4.2, 3.6, 4.0	92.7, 94.1, 93.8	4.7, 4.0, 4.5
Dichloromethane	10, 100, 500	103, 99.4, 104	4.3, 3.5, 3.6	97.5, 98.8, 96.8	4.0, 3.6, 3.9
trans-1, 2-Dichloroethylene	10, 100, 500	94.7, 97.2, 96.4	4.5, 3.8, 4.9	95.6, 99.4, 97.2	5.3, 4.2, 4.3
1, 1-Dichloroethane	10, 100, 500	96.6, 96.2, 100	5.1, 4.5, 4.8	101, 97.6, 99.3	4.8, 3.5, 4.0
cis-1, 2-Dichloroethylene	10, 100, 500	94.1, 96.3, 95.9	3.9, 4.2, 3.5	97.4, 104, 96.3	4.6, 4.8, 3.9
Chloroform	10, 100, 500	100, 97.4, 103	5.3, 4.5, 4.5	98.4, 97.9, 99.4	4.8, 4.5, 4.0
1, 1, 1-Trichloroethane	10, 100, 500	95.1, 96.3, 101	4.9, 3.7, 4.0	98.7, 97.6, 99.2	4.6, 5.0, 4.3
Carbon tetrachloride	10, 100, 500	94.3, 97.2, 95.6	4.3, 4.5, 3.9	95.0, 96.3, 101	5.4, 4.7, 4.5
1, 2-Dichloroethane	10, 100, 500	93.7, 96.3, 95.8	4.2, 3.6, 4.4	99.4, 95.4, 98.3	4.6, 5.0, 4.0
Trichloroethylene	10, 100, 500	97.7, 96.9, 98.1	4.9, 4.9, 4.1	93.7, 95.2, 96.4	4.5, 4.6, 4.2
1, 1, 2-Trichloroethane	10, 100, 500	95.4, 95.7, 98.4	4.2, 4.5, 3.6	96.2, 97.0, 94.7	5.0, 4.5, 4.9
Tetrachloroethylene	10, 100, 500	98.8, 95.9, 102	4.3, 3.9, 4.0	94.0, 95.8, 95.5	4.4, 5.1, 4.2
1, 1, 1, 2-Tetrachloroethane	10, 100, 500	96.3, 97.3, 95.9	4.7, 4.6, 3.7	97.4, 96.3, 99.6	4.7, 4.3, 4.5
1, 1, 2, 2-Tetrachloroethane	10, 100, 500	93.3, 95.8, 94.0	3.7, 4.1, 3.9	97.4, 97.8, 96.0	4.9, 3.7, 4.2
1, 2, 3-Trichloropropane	10, 100, 500	101, 98.3, 99.5	4.2, 5.1, 4.9	98.3, 99.0, 97.5	4.0, 3.2, 4.8
Pentachloroethane	10, 100, 500	96.2, 95.8, 99.9	4.3, 5.1, 4.6	98.5, 96.9, 98.8	5.2, 4.3, 4.4
Hexachloroethane	10, 100, 500	94.6, 98.3, 96.7	4.7, 5.1, 4.9	102, 98.6, 99.4	5.4, 4.6, 5.0
Hexachloro-1, 3-butadiene	10, 100, 500	97.5, 97.9, 99.3	4.8, 3.9, 4.1	98.0, 97.2, 102	4.8, 4.8, 4.3

2.4 实际样品分析

应用本文建立的方法对浙江某公司提供的 23 个染整助剂样品进行测定，这些染整助剂具有不同的性能，用于印染整理的不同工艺中，涵盖了可能含有氯代烃有机溶剂的大部分商品，具有广泛的代表性。检测结果显示，3 个样品检出氯代烃类有机溶剂，均为四氯乙烯，检出含量为 59 394~528 382 mg/kg，其中典型阳性样品去油剂 1#的色谱图见图 2。

3 结 论

本文建立了气相色谱 - 质谱同时测定染整助剂中 18 种氯代烃类有机溶剂的检测方法，并对样品前处理条件进行了优化。采用本方法对 23 种不同性能的染整助剂测定，结果表明，该方法平行性好，准确度好，灵敏度高，适用于各种染整助剂中氯代烃类有机溶剂的检测，可用于纺织生产源头品质监控，推进纺织工业的清洁生产。

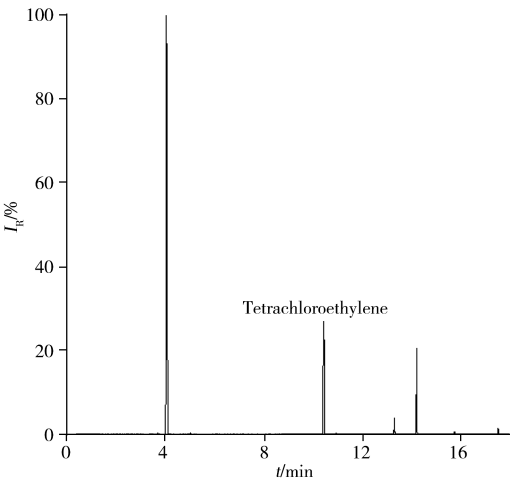


图 2 阳性样品去油剂 1#的色谱图
Fig. 2 Chromatogram of degreaser 1# for positive sample

参考文献:

[1] Zhang W S, Jiang C Q, Liu L F. Chin. J. Ind. Hyg. Occup. Dis. (张维森, 江朝强, 刘丽芬. 中华劳动卫生职业病杂志), 2010, 28(10): 792 - 794.

[2] Commission Regulation(EU) No. 507/2020 of 7 April 2020 Amending Regulation(EC) No. 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals(REACH) as Regards Annex X VII.

[3] ECHA/PR/10/12 Helsinki, 18 June 2010 RAC Adopts an Opinion to Classify a Chlorinated Solvent As Carcinogen.

[4] ECHA/NA/11/15 Helsinki, 20 June 2011 RAC Adopts an Opinion to Classify a Chlorinated Solvent As Carcinogen.

[5] ECHA/NA/11/42 Helsinki, 29 September 2011 RAC Adopts an Opinion to Classify a Chlorinated Solvent As Carcinogen.

[6] Manufacturing Restricted Substances List(MRSL) of Zero Discharge of Hazardous Chemicals Programme(ZDHC), 2018.

[7] Oeko - Tex Standard 100: General and Special Condition, 2020.

[8] Children's Safe Products Act(CSPA) List of Chemicals of Concern to Children(CHCC), 2013.

- [9] Che W J, Shen J, Wang Y Q, Wang X D, Pu J. *J. Instrum. Anal.* (车文军, 沈珺, 王燕芹, 王小丹, 浦婕. 分析测试学报), **2017**, 36(5): 697–700.
- [10] Jiang K, Xue X K, Li X Y. *Appl. Chem. Ind.* (蒋凯, 薛晓康, 李晓宇. 应用化工), **2019**, 48(3): 728–731.
- [11] Wang M L, Fang S, Liang X R. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2018**, 158(5): 262–268.
- [12] José Ángel S D, Soledad G R, Diego G G, Rafael L, Soledad C, Soledad R. *Anal. Chim. Acta*, **2019**, 1046(10): 132–139.
- [13] Nacham O, Ho T D, Anderson J L, Webster G K. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2017**, 145(25): 879–886.
- [14] Wang S S, Du P F, Du X W, She Y X, Wang J, Jin F, Shao H, Jin M J, Zheng L F. *J. Instrum. Anal.* (王珊珊, 杜鹏飞, 杜欣蔚, 余永新, 王静, 金芬, 邵华, 金茂俊, 郑鹭飞. 分析测试学报), **2015**, 34(5): 588–594.
- [15] GB/T 35446–2017. Textile – Determination of Some Organic Solvents. National Standards of the People's Republic of China(纺织品 某些有机溶剂的测定. 中华人民共和国国家标准).
- [16] Li W, Xu H, Chang Y W, Cao B S, Wang Z H, Cao H. *Chem. Reagents*(李伟, 许华, 常宇文, 曹宝森, 王朝晖, 曹红. 化学试剂), **2007**, 29(8): 481–482.
- [17] He H, Tang A D, Chen H J, Wu H Z. *Fujian Anal. Test.* (何浩, 唐爱东, 陈红军, 吴海智. 福建分析测试), **2012**, 21(2): 19–22.
- [18] Wang C Y, Zhang W Y, Li L X, Tang L C, Lin J F, Shen Y L, Huang M Z, Xie T T, Zhu N Q. *J. Instrum. Anal.* (王成云, 张伟亚, 李丽霞, 唐莉纯, 林君峰, 沈雅蕾, 黄明珠, 谢堂堂, 褚乃清. 分析测试学报), **2014**, 33(12): 1380–1386.
- [19] Tang J, Qi Y, Ding Y C, Cao X Z. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.* (汤娟, 齐琰, 丁友超, 曹锡忠. 质谱学报), **2015**, 36(1): 59–65.
- [20] Zhou J, Tang J, Ding Y C, Cao X Z. *J. Instrum. Anal.* (周佳, 汤娟, 丁友超, 曹锡忠. 分析测试学报), **2018**, 37(2): 236–241.

(责任编辑: 周启动)

(上接第1022页)

参考文献:

- [1] Cornils B, Kuntz E. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 502: 177–186.
- [2] Purwanto P, Henri D. *Catal. Today*, **1995**, 24(6): 135–140.
- [3] Herrmann W A, Christian W K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 25(6): 1524–1544.
- [4] Wu C. *Petrochem. Technol.* (武陈. 石油化工), **2013**, 42(10): 1179–1183.
- [5] Herrmann W A, Albanese G P, Manetsberger R B, Lappe P, Bahrmann H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34(7): 811–813.
- [6] Chen X H, Chen X L, Jia H R, Zhang H X, Mao Z B, Yan L. *Contemp. Chem. Ind.* (陈晓华, 谌晓玲, 贾绘如, 张华西, 毛震波, 闫龙. 当代化工), **2016**, 45(10): 2393–2494.
- [7] Malz F, Jancke H. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2005**, 38(1): 813–823.
- [8] Pauli G F, Chen S D, Simmler C, Lankin D C, Gödecke T, Jaki B U, Friesen J B, McAlpine J B, Napolitano J G. *J. Med. Chem.*, **2014**, 57: 9220–9231.
- [9] Phansalkar P S, Simmler C, Bisson J, Chen S D, Lankin D C, McAlpine J B, Niemitz M, Pauli G F. *J. Nat. Prod.*, **2017**, 80(1): 637–647.
- [10] Robson A F, Felipe L S, Fernanda F, Resck I S, Pereira A L, Angelo H L. *Magn. Reson. Chem.*, **2020**, 58(1): 31–40.
- [11] Huang T, Zhang W, Quan C, Li H M. *Chem. Reagents*(黄挺, 张伟, 全灿, 李红梅. 化学试剂), **2012**, 34(4): 327–332.
- [12] Xu K, Wei Y G, Hao H J. *J. Instrum. Anal.* (徐凯, 魏永鸽, 郝海军. 分析测试学报), **2018**, 37(12): 1495–1499.
- [13] Li X, Hu K. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **2017**, 8(1): 85–143.
- [14] Aleksandra O, Arkadiusz K, Monika A O. *Talanta*, **2019**, 15(1): 263–269.
- [15] Lynn N H. *Application of the ¹H–qNMR Method to Quality Assessments of Herbal Drugs, Rhizomes of Acorus Calamus and A. Gramineus and the Effects of Their Constituents on in Vitro Acetylcholinesterase Activity*. Okayama: Okayama University, **2019**.
- [16] Liu K, Wang M C, Xu M, Meng Z H, Chang H, Zhang G, Chen Z Q, Zhang L H. *Microchem. J.*, **2020**, 152(1): 1–7.
- [17] Seger C, Sturma S, Stuppner H. *Nat. Prod. Rep.*, **2013**, 30(6): 970–987.
- [18] Lian Y K, Jiang H, Feng J Z, Wang X Y, Hou X D, Deng P C. *Talanta*, **2016**, 150(4): 485–492.

(责任编辑: 龙秀芬)