

文章编号: 1673-3851 (2014) 06-0599-06

## 碳骨架气相色谱法测定纺织助剂中短链氯化石蜡

李 艳<sup>1a</sup>, 吴俭俭<sup>2</sup>, 刘海山<sup>2</sup>, 吴 刚<sup>2</sup>, 姜瑞妹<sup>1a</sup>, 吕汪洋<sup>1a</sup>, 陈海相<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018;  
2. 浙江省检验检疫科学技术研究院, 杭州 310016)

**摘 要:** 研究碳骨架气相色谱测定纺织助剂中短链氯化石蜡的方法。短链氯化石蜡在钼催化剂作用下发生脱氯氢化被还原成相应的烷烃,重点研究了催化氢化效率的影响因素,采用外标法定量纺织助剂中短链氯化石蜡总量。针对成分复杂的纺织助剂,建立了浓硫酸磺化和弗罗里硅土小柱净化的样品前处理方法。结果表明:该方法定量限为 20 mg/kg,平均加标回收率在 81.9%~92.8%,相对标准偏差(RSD)小于 5%。

**关键词:** 短链氯化石蜡; 碳骨架; 气相色谱法; 纺织助剂; 磺化

**中图分类号:** O657.7; TS101.9      **文献标志码:** A

### 0 引 言

短链氯化石蜡(short chain chlorinated paraffins, SCCPs),是一类由正构烷烃氯化衍生而成的复杂混合物,碳原子数为 10~13,氯含量为 48%~70%<sup>[1]</sup>。短链氯化石蜡因具有生态毒性、持久性、生物蓄积性和远距离环境迁移能力等持久性有机污染物(POPs)的特性而受到国际社会的关注,被欧盟 REACH 法规列为高度关注物质(SVHC)<sup>[2]</sup>,被国际纺织品标准 Oeko-Tex Standard 100 列入限制使用物质<sup>[3]</sup>,限量值为 0.1%。短链氯化石蜡具有低挥发性、良好的阻燃性、廉价等优点而常应用于纺织助剂中,如表面处理剂、阻燃剂和皮革加脂剂等,目前关于纺织助剂中短链氯化石蜡的测定方法研究未见报道。

短链氯化石蜡组分极为复杂,由于氯原子数目和取代位置的不同,导致短链氯化石蜡分离较难,大量的共流出物常使色谱峰呈现一个“五指峰”形状<sup>[4-5]</sup>,造成定量误差很大。目前文献报道的短链氯化石蜡的分析方法主要采用配备不同检测器的气相色谱进行测定。电子捕获检测器(electron capture

detector, ECD)具有操作简单、高灵敏度的特点<sup>[6]</sup>,但是对于分析基质复杂样品中的痕量或超痕量短链氯化石蜡时存在选择性差的缺点,比较依赖样品前处理的净化程度。电子轰击质谱(electron ionization mass spectrometer, EI-MS)(包括单级质谱和多级质谱)产生大量离子碎片,难以获取不同组分的有效信息,但能够通过特征离子的选择性定量检测短链氯化石蜡的总量<sup>[7]</sup>。电子捕获负离子源质谱(electron capture negative ionization mass spectrometer, ECNI-MS)<sup>[8]</sup>的离子化程度较 EI-MS 源弱,能够定量检测短链氯化石蜡同系物组分含量,但是不同氯化程度的短链氯化石蜡在仪器上的响应因子会差别很大,实际样品中短链氯化石蜡同系物与所用标准品中同系物的含氯量不一致时,会导致较大的定量误差<sup>[9-10]</sup>,误差甚至可高达 100%<sup>[11]</sup>。而碳骨架气相色谱法具有准确测定短链氯化石蜡总量并能分析获得碳链信息分布的优点。该方法是把钼催化剂负载在玻璃珠载体后装入进样口衬管中,在高温氢气吹扫条件下将短链氯化石蜡脱氯氢化还原成相应的烷烃来测定短链氯化石蜡。Koh 等<sup>[12]</sup>采用碳骨架反应气相色谱法分析了几种金属切削液和密封

收稿日期: 2013-12-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51103133); 国家质检总局项目(2010IK197); 浙江省重中之重(一级)学科资助

作者简介: 李 艳(1989-),女,河南商丘人,硕士研究生,主要从事生态纺织品的研究。

通信作者: 陈海相, E-mail: ecotes@126.com

材料中的氯化石蜡。Pellizzato 等<sup>[13]</sup>分析研究了土壤和沉积物中的短链氯化石蜡。本文采用振荡提取、浓硫酸磺化和佛罗里硅土小柱净化的前处理技术,研究建立了碳骨架气相色谱测定纺织助剂中短链氯化石蜡的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A 气相色谱仪,配 FID 检测器和 7683B 自动进样器; N-EVAP<sup>TM</sup> 111 水浴氮吹仪 (Organomation Aaaociate 公司,美国); 固相萃取装置 (Supelco 公司,美国); MMV-1000 W 分液漏斗振荡器 (EYELA 公司,日本); 涡旋混合器 (太仓华利达实验设备有限公司); TD500 型离心机 (上海文迪生物科技有限公司)。

C<sub>10</sub>、C<sub>11</sub>、C<sub>12</sub>、C<sub>13</sub> 直链烷烃标准品 (纯度 99.5%), 氯含量 63%、55.5%、51.5% 的短链氯化石蜡标准品 (浓度 100 ng/ $\mu$ L, 均购自德国 Dr. Ehrenstorfer GamH 公司); Supelclean<sup>TM</sup> LC-Florisil 固相萃取柱, 1 g/6mL (CNW 公司, 上海); 玻璃珠载体 (粒径 0.2~0.3 mm); 丙酮、正己烷、二氯甲烷为色谱纯 (Scharlau 公司); 环戊烷为 (农残级, Aladin 公司, 上海); 氯化钡、氨水、乙酸、浓硫酸均为分析纯。环保加脂剂、合成加脂剂、高温匀染剂、超弹柔整理剂、精炼剂均为工业级。

### 1.2 溶液配制

直链烷烃混合标准溶液: 准确称取 C<sub>10</sub>、C<sub>11</sub>、C<sub>12</sub>、C<sub>13</sub> 直链烷烃标准品, 用正己烷配成 1 000  $\mu$ g/mL 的标准储备溶液, 然后分别吸取 C<sub>10</sub>、C<sub>11</sub>、C<sub>12</sub>、C<sub>13</sub> 直链烷烃的标准储备液, 用正己烷配成 100  $\mu$ g/mL 的混合标准溶液。用正己烷将直链烷烃混合标准溶液稀释配成 0.5、1、2、5、10、20  $\mu$ g/mL, 密封避光储存于 4℃ 冰箱中。

短链氯化石蜡溶液: 用正己烷分别将 100  $\mu$ g/mL 的含氯量 51.5%、55.5%、63% 短链氯化石蜡标准品稀释配成 5、10、20、50  $\mu$ g/mL。

### 1.3 前处理技术

准确称取 1.00 g 助剂样品置于 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 正己烷, 涡旋混合器上涡旋混匀, 常温下以 260 r/min 振荡提取 30 min 后, 3 000 r/min 离心 5 min, 取上层溶液转移至 10 mL 离心管中, 在 40℃ 下氮吹浓缩至近干, 最后用 2 mL 正己烷定容。

提取液用浓硫酸 (2 mL/次) 进行磺化, 至溶液透明, 然后 3 000 r/min 离心 5 min。取 1 mL 磺化

后的上层溶液, 转移至已预活化的佛罗里硅土固相萃取小柱, 先用 2 mL 正己烷淋洗, 淋洗液弃去, 再用 5 mL V(正己烷): V(二氯甲烷)=1:1 洗脱液洗脱, 收集洗脱液, 经氮吹仪吹至近干, 用 1 mL 正己烷定容, 复溶混匀。

### 1.4 碳骨架反应衬管

钡催化剂的制备<sup>[14]</sup>: 将 0.08 g 的氯化钡加入 10 mL 5% 的乙酸溶液中, 水浴加热, 缓缓搅拌, 氯化钡充分溶解后转移到装有 19 g 玻璃珠载体 (粒径 0.2~0.3 mm) 的表面皿中, 将表面皿置于沸水浴上, 不断搅拌使水挥发至干, 再加入水至表面皿, 用氨水将 pH 值调至 9, 用沸水浴将水蒸干, 再将玻璃珠载体转移至 100 mL 的砂芯漏斗中, 加 50 mL 环戊烷淋洗, 晾干备用。采用脱活不分流衬管, 装填方式见图 1。

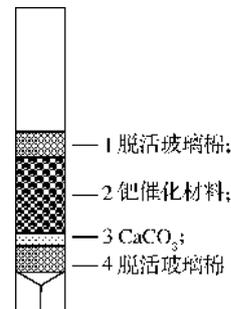


图1 碳骨架反应衬管

### 1.5 气相色谱条件

HP-5 毛细管色谱柱 (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m); 载气为高纯氢气 (纯度 99.999%), 流速 2 mL/min; FID 检测器温度 280℃; 进样口温度 280℃; 燃烧气 H<sub>2</sub>, 流量 30 mL/min; 助燃气空气, 流量 300 mL/min; 不分流进样, 进样量 1  $\mu$ L; 柱升温程序: 初始温度 50℃, 以 10℃/min 速率升温到 240℃, 保持 4 min。

### 1.6 短链氯化石蜡的含量计算

短链氯化蜡的含量计算公式如下:

$$X = \frac{\sum_{C_{10}-C_{13}} C_{alk \cdot SCCPs} \times V}{m \times k} \quad (1)$$

式中: X—样品中短链氯化石蜡的含量, mg/kg; C<sub>alk·SCCPs</sub>—短链氯化石蜡转化的烷烃浓度,  $\mu$ g/mL; V—定容体积, mL; k—转化因子; m—样品质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化氢化效率

碳骨架气相色谱测定短链氯化石蜡, 是通过反应衬管中的钡催化剂在高温下用氢气将短链氯化石

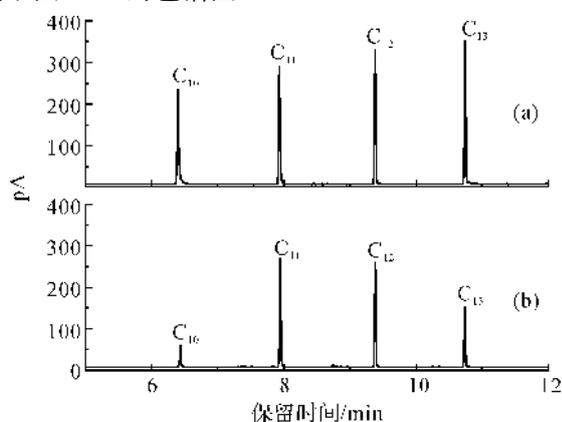
蜡脱氯化氢还原成  $C_{10}$ 、 $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$  直链烷烃,然后采用气相色谱进行分离分析的。高催化氢化效率是保证测定准确的前提,催化氢化效率的高低直接影响测定结果,故在进样分析之前需测定反应衬管的催化氢化效率,催化氢化效率的计算公式如下:

$$r = \frac{\sum_{C_{10}-C_{13}} c_x}{k \times c_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $r$ —催化氢化效率,%;  $c_x$ —相应直链烷烃( $C_{10}$ 、 $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$ )的浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;  $k$ —转化因子;  $c_s$ —短链氯化石蜡浓度,  $\mu\text{g/mL}$ 。

### 2.1.1 催化氢化反应

图 2(a)是  $C_{10}$ 、 $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$  四种直链烷烃的标准混合液(浓度均为  $20 \mu\text{g/mL}$ )按照 1.4 气相色谱条件,采用弱极性色谱柱 HP-5( $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ )分离的色谱图。按照 1.4 的相同气相色谱条件对短链氯化石蜡(含氯量 55.5%,浓度  $100 \mu\text{g/mL}$ )进行催化氢化并采用气相色谱分离分析,得到了图 2(b)的色谱图。



(a)  $C_{10}$ 、 $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$  四种烷烃(均为  $20 \mu\text{g/mL}$ )

(b) 氯含量 55.5% 的短链氯化石蜡( $100 \mu\text{g/mL}$ )

图 2 四种烷烃和短链氯化石蜡的标准样分离色谱图

短链氯化石蜡脱氯化氢还原成主要产物为  $C_{10}$ 、 $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$  直链烷烃,其保留时间分别在 6.4、7.9、9.4、10.7 min 附近,其中  $C_{11}$ 、 $C_{12}$  产物所占比例较大,两者质量分数之和约占 73%, $C_{10}$  产量最少(见表 1)。

表 1 短链氯化石蜡脱氯化氢产物及其相对质量百分数

直链烷烃组分		$C_{10}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$
a 标准烷烃溶液	保留时间/min	6.42	7.94	9.38	10.74
	峰面积	421.7	442.7	455.1	470.2
b 短链氯化石蜡	保留时间/min	6.40	7.93	9.38	10.75
	峰面积	68.0	314.8	303.4	160.2
相对质量分数/%		8.58	37.83	35.47	18.13

### 2.1.2 进样口温度

短链氯化石蜡催化氢化是在进样口的反应衬管中进行的,因此,进样口温度是短链氯化石蜡实现催化氢化的重要参数之一。实验选择  $250 \sim 320^\circ\text{C}$  进样口温度对短链氯化石蜡(含氯量 55.5%,浓度  $100 \mu\text{g/mL}$ )进行催化氢化,并根据公式(2)的方法计算催化氢化效率,得到催化氢化效率与进样口温度的关系,见图 3。结果表明,随着进样口温度的升高,催化氢化效率先呈明显递增而后呈逐渐下降的趋势,在  $280^\circ\text{C}$  附近催化氢化效率最高,约达 87.5%。且进样口温度太高,色谱图中杂峰增多且杂峰含量增高,并使得  $C_{10}$ 、 $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$  烷烃目标物的色谱峰形变差,见图 4。

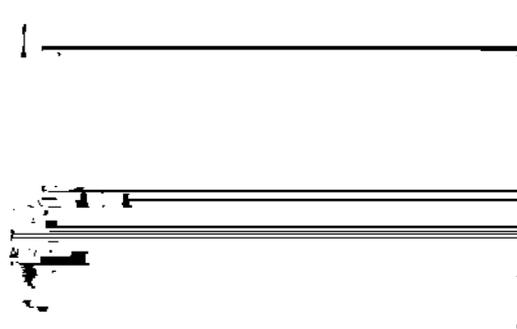


图 3 进样口温度对催化氢化效率的影响

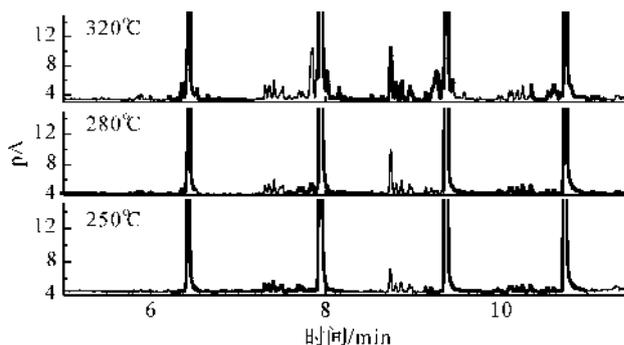


图 4 不同进样口温度下短链氯化石蜡的色谱图

### 2.1.3 氯含量对催化的影响

根据文献资料<sup>[6-8]</sup>采用 ECD、EI-MS、ECNI-MS 的 GC 定量检测,短链氯化石蜡会较大地受到氯含量的影响。本实验采用氯含量 51.5%、55.5%、63% 的短链氯化石蜡标准溶液(浓度  $20 \mu\text{g/mL}$ )进行催化氢化,考察短链氯化石蜡氯含量对催化氢化效率的影响,实验结果见表 2。表 2 可见,随着短链氯化石蜡含氯量的增加,催化氢化效率略有增加,但影响较小(约在 3% 以内),因此可以认为,在常用短链氯化石蜡的 51.5%~63% 氯含量范围内,碳骨架气相色谱法准确定量测定短链氯化石蜡具有一定的优势。

表2 不同氯含量短链氯化石蜡的催化效率

短链氯化石蜡氯含量/%	催化效率 $r$ /%
51.5	86.5
55.5	87.5
63.0	89.5

### 2.1.4 催化氢化能力和稳定性

为了考察反应衬管的催化氢化能力,配制了不同浓度的短链氯化石蜡(氯含量 55.5%)进行催化氢化实验,催化氢化效率的数据结果见表3。表3可见,在实验浓度范围内催化效率基本不受短链氯化石蜡浓度的影响,相对标准偏差在 5%以内,表明采用碳骨架气相色谱分析检测短链氯化石蜡的方法稳定性较好。

表3 不同浓度短链氯化石蜡的催化效率( $n=3$ )

氯化石蜡浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	10	20	50	100
催化效率 $r$ /%	86.4	87.5	85.6	86.7
相对标准偏差 RSD/%	5.3	3.8	4.8	4.1

## 2.2 样品前处理条件优化

### 2.2.1 提取条件的优化

采用液-液振荡萃取的方式对正己烷、二氯甲烷、丙酮、正己烷-丙酮(体积比 1:1)、正己烷-二氯甲烷(体积比 1:1)不同提取溶剂进行选择,结果表明不同提取溶剂的提取效率相当,正己烷提取出的干扰物质相对较少。正己烷毒性最低,因此本实验选用相对经济环保的正己烷作为提取溶剂。

### 2.2.2 磺化条件的优化

纺织助剂是多种成分组成的复杂混合体系<sup>[15]</sup>。这些成分都会对目标物的检测造成很大程度的干扰,所以在净化之前先进行浓硫酸磺化处理。浓硫酸的氧化能力较强,与助剂中油脂类、醇类等物质反应,不会与较稳定的短链氯化石蜡反应,从而实现去除主要干扰物质的目的。从图5可以看出磺化能去除绝大多数杂质,同时避免了采用 SPE 小柱净化基体复杂的样品出现的穿透现象。

浓硫酸磺化后的提取溶液再按照 1.3 实验方法

表5 短链氯化石蜡的加标回收率和精密度( $n=6$ )

添加浓度 $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	纺织乳液		移染修补剂		阻燃剂	
	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
20	90.4	4.2	89.9	2.8	92.8	3.9
40	90.5	2.9	88.9	2.3	89.6	2.2
100	85.4	4.5	81.9	1.9	85.7	3.3

## 2.6 实际样品分析

按照上述建立的方法对环保加脂剂、合成加脂

采用商品化的弗罗里硅土固相萃取小柱再进行净化。

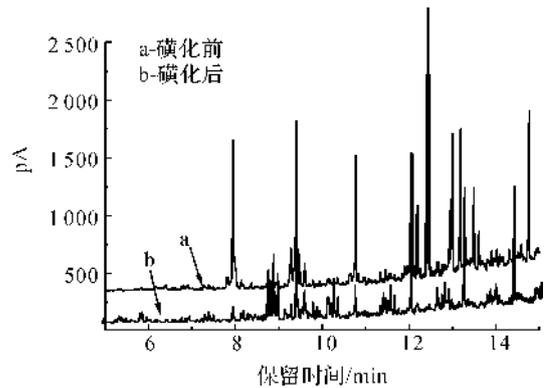


图5 纺织助剂提取液磺化前后的色谱图

## 2.3 线性范围、标准曲线及定量限

按照 1.4 气相色谱条件对 1.2 配制的  $C_{10}-C_{13}$  4 种烷烃混合标准系列溶液依次进行分析,以色谱峰的面积对烷烃浓度进行线性拟合,相关系数  $r^2$  均达 0.999 9(见表4)。根据 1.3 样品前处理技术,以 5 倍的信噪比计算,该方法对助剂中短链氯化石蜡的定量限为 20 mg/kg。

表4  $C_{10}-C_{13}$  的线性范围、相关系数及定量限

直链烷烃	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	线性方程	相关系数 $r^2$
$C_{10}$	0.5~20	$Y=20.56x+2.646$	0.999 9
$C_{11}$	0.5~20	$Y=22.16x+0.148$	0.999 9
$C_{12}$	0.5~20	$Y=22.75x+0.318$	0.999 9
$C_{13}$	0.5~20	$Y=23.55x+0.046$	0.999 9

注:定量限(LOQ)均为  $20(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$

## 2.5 加标回收率和精密度试验

实验选取纺织乳液、移染修补剂和阻燃剂 3 种纺织助剂样品,设计添加 3 个不同浓度水平的短链氯化石蜡(含氯量 55.5%),进行了加标回收率和精密度试验,平均回收率及相对标准偏差的实验数据见表5。表5可见,加标平均回收率在 81.9%~92.8%之间,相对标准偏差 RSD 在 5.0%以内,表明本方法具有良好的精密度和准确度。

剂、高温匀染剂、超弹柔整理剂和精炼剂中短链氯化石蜡进行分析测定,结果见表6。五种纺织助剂中

环保加脂剂和合成加脂剂检测出短链氯化石蜡,分别为80.4 mg/kg和183.9 mg/kg,另外三种纺织助剂未检出短链氯化石蜡(即 $\leq 20$  mg/kg)。

表6 几种纺织助剂中短链氯化石蜡测定结果

样品	颜色	短链氯化石蜡含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )
环保加脂剂	棕褐色	80.4
合成加脂剂	深棕褐色	183.9
高温匀染剂	浅棕色	未检出
超弹柔整理剂	无色	未检出
精炼剂	无色	未检出

### 3 结论

本研究建立了钨催化的碳骨架反应气相色谱测定纺织助剂中短链氯化石蜡的方法。方法采用正己烷提取纺织助剂中短链氯化石蜡,浓硫酸磺化和弗罗里硅土固相萃取小柱净化,在280℃高温的钨催化剂作用下,将短链氯化石蜡脱氯氢化还原成C<sub>10</sub>、C<sub>11</sub>、C<sub>12</sub>、C<sub>13</sub>四种烷烃,然后采用气相色谱进行测定。碳骨架反应气相色谱法的催化氢化效率受短链氯化石蜡含氯量影响较小,基本不受中、长链氯化石蜡的干扰。该方法灵敏度较高、准确度和精密度较好,适合于纺织助剂中短链氯化石蜡的日常检测。

#### 参考文献:

[1] European Commission. European Union risk assessment report: alkanes, C<sub>10-13</sub> chloro-[R]. Luxembourg: European Chemical Bureau, 2000, 4: 166.

[2] European Commission. Commission Regulation No 552/2009; amending Regulation No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration Evaluation Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XVII[J]. Official Journal of the European Union, 2009, 164(6): 7-31.

[3] Oeko-Tex Association. OEKO-TEX Standard 100[DB/OL]. [https://www.oeko-tex.com/media/init\\_data/downloads.pdf](https://www.oeko-tex.com/media/init_data/downloads.pdf), 2013.

[4] De Boer J, El-Sayed A T, Fiedler H, et al. The handbook of environmental chemistry[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2010: 10.

[5] Bayen S, Obbard J P, Thomas G O. Chlorinated paraffins: a review of analysis and environmental occurrence[J]. Environment International, 2006, 32(7): 915-929.

[6] Randegger-Vollrath A. Determination of chlorinated paraffins in cutting fluids and lubricants[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1998, 360(1): 62-68.

[7] 袁博, 王亚鞞, 傅建捷, 等. 氯化石蜡分析方法的研究及土壤样品中氯化石蜡的测定[J]. 科学通报, 2010, 55(19): 1879-1885.

[8] Zencak Z, Reth M, Oehme M. Dichloromethane-enhanced negative ion chemical ionization for the determination of polychlorinated n-alkane[J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(10): 2487-2492.

[9] Coelhan M. Determination of short-chain polychlorinated paraffins in fish samples by short-column GC/ECNIMS[J]. Anal Chem, 1999, 71(20): 4498-4505.

[10] Zencak Z, Borgen A, Reth M, et al. Evaluation of four mass spectrometric methods for the gas chromatographic analysis of polychlorinated n-alkane[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1067(1): 295-301.

[11] Coelhan M, Saraci M, Parlar H. A comparative study of polychlorinated alkanes as standards for the determination of C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> polychlorinated paraffines in fish samples[J]. Chemosphere, 2000, 40(6): 685-689.

[12] Koh I O, Rotard W, Thiemann W H P. Analysis of chlorinated paraffins in cutting fluids and sealing materials by carbon skeleton reaction gas chromatography[J]. Chemosphere, 2002, 47(2): 219-227.

[13] Hussy I, Webster L, Russell M, et al. Determination of chlorinated paraffins in sediments from the Firth of Clyde by gas chromatography with electron capture negative ionisation mass spectrometry and carbon skeleton analysis by gas chromatography with flame ionisation detection[J]. Chemosphere, 2012, 88(3): 292-299.

[14] Rotard W, Mailahn W, Kuhn S, et al. Analyse von chlorparaffinen in sediment, Muscheln, Krabben aus der Umgebung einer Produktionsanlage[J]. Umed-Info, 1998, 7: 19-22.

[15] 陈溥, 王志刚. 纺织染整助剂实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 7-32.

## Measurement of Short-Chain Chlorinated Paraffins in Textile Assistant with Carbon Skeleton Gas Chromatography

LI Yan<sup>1a</sup>, WU Jian-jian<sup>2</sup>, LIU Hai-shan<sup>2</sup>, WU Gang<sup>2</sup>, JIANG Rui-mei<sup>1a</sup>, LÜ Wang-yang<sup>1a</sup>, CHEN Hai-xiang<sup>1</sup>

(1a. Key Laboratory for Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; 1b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Academy of Science & Technology for Inspection & Quarantine, Hangzhou 310016, China)

**Abstract:** This paper studies the measurement of short-chain chlorinated paraffins in textile assistant with carbon skeleton gas chromatography. Short-chain chlorinated paraffins are subject to dechlorination and hydrogenation and reverted to the corresponding alkane under the action of palladium catalyst. The research focuses on studying influencing factors of catalytic hydrogenation efficiency, quantifies the total quantity of short-chain chlorinated paraffins in textile assistant with external standard method, and establishes sample pretreatment methods of concentrated sulfuric acid sulfonation and cleanert florisil purification according to textile assistants with complicated components. The result shows that the limit of quantitation of this method is 20 mg/kg, average standard adding recovery rate is 81.9%~92.8% and relative standard deviation (RSD) is less than 5%.

**Key words:** short-chain chlorinated paraffins; carbon skeleton; gas chromatography; textile assistant; sulfonation

(责任编辑: 许惠儿)

---

(上接第 598 页)

## Correlation Study on pH Value of Colloidal Microsphere Ink and Self-assembly Structural Color

HUANG Jiang-feng, LIU Guo-jin, ZHOU Lan, SHAO Jian-zhong

(Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** This paper studies the influence of pH value of colloidal microsphere ink on self-assembly structural color and stability performance of the ink, characterizes the structural color produced by self-assembly of colloidal microsphere, regularity of photonic crystal structure and storage stability of colloidal microsphere ink respectively with three-dimensional video microscope, DigiEye system, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and nano particle and molecular weight analyzer and analyzes relevant influencing factors. The result shows that pH of colloidal microsphere ink has significant influence on self-assembly structural color and storage stability of the ink; colloidal microsphere ink has a good stability when pH=7~8 and self-assembly photonic crystal structural color is bright.

**Key words:** colloidal microsphere; ink; pH; textiles; structural color; self-assembly; stability

(责任编辑: 许惠儿)