

## 光老化对毛革制品毒性物及收缩温度的影响

李 瑞<sup>1</sup>, 邓航霞<sup>1</sup>, 那日苏<sup>2</sup>, 单志华<sup>1\*</sup>

(1. 皮革化学与工程教育部重点实验室 四川大学, 四川 成都 610065; 2. 内蒙古自治区产品质量检验研究院, 呼和浩特 010070)

**摘 要:**以氙灯作为实验光源,模拟太阳光照射研究了光老化对毛革制品收缩温度和有毒化学指标的影响。将毛革样品在 50 ℃和 50% RH 条件下经 800 W/m<sup>2</sup> 光照处理,考察不同光照时间后毛革制品的收缩温度( $T_s$ ),以及铬(VI)、甲醛、苯酚和苯胺的含量变化。通过紫外分光光度计完成指标变化分析。结果表明,随光照时间增加 $T_s$ 趋于降低,并且铬(VI)含量增加,游离甲醛含量降低,苯酚含量呈先增加后降低的趋势,苯胺含量较原样趋于增加。揭示了光老化对毛革收缩温度和几种毒性指标的影响,可为毛革制品的防护和消费者的健康安全提供参考信息。

**关键词:**氙灯老化; $T_s$ ;铬(VI);甲醛;苯酚;苯胺

**中图分类号:**TS56

**文献标志码:**A

### Effect of Light Aging on Some Toxic Substances and Shrinkage Temperatures of Fur Goods

LI Rui<sup>1</sup>, DENG Hangxia<sup>1</sup>, NA Risu<sup>2</sup>, SHAN Zhihua<sup>1\*</sup>

(1. The Key Lab. of Leather Chemistry and Eng. of Ministry of Education, Sichuan Univ., Chengdu 610065, China;

2. The Inner Mongolia Autonomous Region Quality Inspection Inst., Huhhot 010070, China)

**Abstract:** Using Xe-lamp light as experimental light source to imitate the sunlight illumination, the shrinkage temperatures ( $T_s$ ) of fur products and toxic substances content were researched. Under the conditions of temperature 50 ℃, RH50% and irradiance (SI) 800 W/m<sup>2</sup>, some indicators of fur products were measured during the different lighting time, such as shrinkage temperature ( $T_s$ ), Cr(VI), formaldehyde, phenol and aniline. Experimental results showed that the content of Cr(VI) and aniline increased in comparison with the content of formaldehyde and  $T_s$  values decreased as lighting time went on. In addition, the content of phenol in fur samples firstly increased and then decreased along with the increase of lighting time.

**Key words:** Xe-lamp light aging; shrinkage temperature; Cr(VI); formaldehyde; phenol; aniline

毛革制造是人类最早的营生,是远古人们生活中必不可少的用品,今天已然成为丰富生活并提高人们生活档次的特色行业。毛革产品不仅带动了国内市场的消费,同时也给企业的出口创汇带来了经济效益<sup>[1]</sup>。毛革制品具有感官好、美观及保暖性好的优点,既是防寒品,又是装饰物,广受国内外消费者的喜爱<sup>[2-3]</sup>。毛革从原皮到成型制品的加工过程中,要经过诸多工序的加工处理,如鞣制、染色、固毛等。毛革的鞣制方法主要有铬鞣,铝鞣,醛鞣,油鞣,磺酰氯鞣等几种鞣法<sup>[4]</sup>,以保证毛革物性强度以及防霉、可加工性强的要求。毛革的染色极大地丰富

了花色品种,提高了毛革产品美观性。然而,毛革的多工序、多化学品使用也增加了多种化学物质对消费者的健康风险,在毛革制品的穿着过程中埋下安全隐患。虽然,市场上毛革商品可以按照 GB 20400—2006《皮革和毛革 有害物质限量》及 REACH 认定作为准入标准,如 Cr(VI) 限量值为 3 mg/kg,儿童用品以及贴身用产品的甲醛含量限量在 20 mg/kg 以下等<sup>[5-6]</sup>。但是,对于毛革在使用过程中,如在日常穿着过程中经太阳光照射及汗水浸润后,这些限量物质是否发生变化,是否有新的毒性物产生却没标准可依。实验模拟毛革制品在日常穿

收稿日期:2016-05-06

基金项目:国家质量监督检验检疫总局支撑项目(201410110)

作者简介:李 瑞(1990—),男,博士生.研究方向:轻工产品与品质;高分子功能材料. E-mail:549671254@qq.com

\* 通信联系人 E-mail:zhihuashan@sohu.com

着过程中受环境作用(经氙灯光源照射,后用汗液浸泡处理<sup>[9]</sup>)的影响,考察一些毒性物质指标特征及变化,作为新型产品标准的预备或使用性能的描述具有一定的意义。

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料及仪器

材料:国产铬鞣绵羊毛靴革,简称“铬鞣绵羊”(  $m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2.82\%$  );进口铬铝鞣绵羊玩具革,简称“铬铝绵羊”(  $m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1.35\%$  ,  $m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3.41\%$  )<sup>[7]</sup>; 国产(出口)醛鞣獭兔,简称“醛铝獭兔”(戊二醛、铝鞣);和国产(内销)醛鞣家兔,简称“醛铝家兔”(甲醛、铝鞣)。L-组氨酸盐酸盐一水合物,生化试剂;氯化钠、磷酸氢二钠十二水合物、乙酰丙酮、乙酸铵、冰乙酸、双甲酮、乙醇、重铬酸钾、磷酸、二苯卡巴肼、丙酮,均为分析纯,成都科龙化工有限公司。去离子水,符合 GB/T 6682—1992 中三级水的规定。0.1 mol/L NaOH 溶液、0.1 mol/L HCl 溶液,自配;色谱标样苯酚,东莞市乔科化学有限公司;苯胺,分析校准用标准样品,北京华业寰宇化工有限公司;甲醛,色谱纯,北京华业寰宇化工有限公司;聚酰胺粉(PA),乙醇可溶物 < 0.8%, pH 值 6~7, 颗粒度 100~200 目。

仪器:数字式皮革收缩温度测定仪 MSW - YD4,阳光电子研究所;PHS - 3D PH 计,上海精密科学仪器有限公司;BS 124 S 电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;SHA - C 恒温振荡器,金坛市富华仪器有限公司;电子恒温水浴锅,北京中兴伟业仪器有限公司;PVC 管;TDL - 4A 离心机,上海菲恰尔分析仪器有限公司;UV3100 - PC,上海美谱达仪器有限公司;石英比色皿,规格 10 mm;TY/XD - 225L 氙灯耐气候试验箱,上海廷翌仪器设备厂。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品光照处理

在完整的毛革制品上按照 QB/T 2706—2005《皮革 化学、物理、机械和色牢度试验取样部位》依次裁取 20 × 20 cm 大小的 8 块样品,并编号。置于空气调节器(  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  ,  $(60 \pm 5)\%$  RH) 中进行统一调节 24 h,然后置于氙灯老化耐候性试验箱中,以毛背对灯光的形式进行光照处理。根据北京地区辐照监测站的年辐照总量计算,实验控制温度  $50^\circ\text{C}$  ,相对湿度 50% (50% RH),辐照度 (SI)  $800 \text{ W/m}^2$  下分别光照 0、24、48、72、90、120、150、180 h,其中光照 180 h 毛皮所接收的辐照总量相当于北京地区 1

年的冬季每天 2 h 辐射强度区间<sup>[8]</sup>。光照完成后置于黑暗的密闭容器中进行密封,  $4^\circ\text{C}$  保存,萃取处理实验时解封。

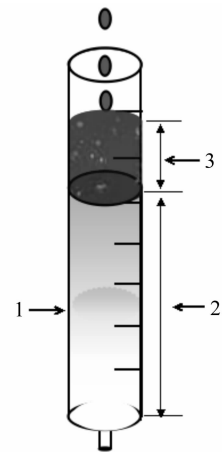
#### 1.2.2 碱性汗液萃取

准确称量已光照处理的样品 2 g(精确到 0.001 g)置于广口瓶中,加入 50 mL 碱性汗液进行浸泡,人工碱性汗液的配制见文献[9]。晃动广口瓶直至汗液完全浸泡样品后,通入氮气,然后密封进行萃取操作。将广口瓶置于摇床中进行震荡萃取,控制摇床温度  $40^\circ\text{C}$  ,转速 60 r/min,时间  $3 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$ 。萃取完成后,借助离心机、滤纸和脱色剂进行萃取液纯化脱色处理。

#### 1.2.3 脱色柱及脱色处理

脱色柱制备:取直径  $\Phi 15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  的 PVC 管用于装填聚酰胺粉。首先在柱子底部放入大小合适的滤纸(中滤),滴加 1 滴蒸馏水进行浸润,使其紧贴柱底,然后装填用蒸馏水浸泡 24 h 的聚酰胺粉料至 60 mm 高度,放入裁剪好的圆形滤纸,再接着装填柱填料 60 mm 高度,实行 2 级分离,用于 50 mL 萃取液洗脱。对萃取液脱色处理,然后进行同体积加标样进行对比分析。

脱色柱如图 1 所示。



1. 中速滤纸;2. 柱填料高度;3. 萃取样品液

图 1 脱色柱制备示意

Fig. 1 Schematic diagram of decolorizing column preparation

脱色:根据测量指标的用量要求,选择性的加入一定量的萃取液体积。因柱填料已做处理,故持续加入一定量的萃取液,然后用干净玻璃仪器进行接取,后用萃取缓冲液进行洗脱。然后接收完毕后,即进行分析。

#### 1.2.4 收缩温度( $T_s$ )测定

毛革的  $T_s$  测定参照 QB/T 2713—2005《皮革物

理和机械试验收缩温度的测定》。重复2次,取平均。

### 1.2.5 毛革中 Cr(VI) 含量测定

毛皮制品中 Cr(VI) 含量的测定参考 GB/T 22807—2008《皮革和毛革 化学试验 六价铬含量的测定》。其中萃取液用配制的人工碱性汗液(pH = 8.0)代替磷酸氢二钾缓冲液。

### 1.2.6 毛革中甲醛含量测定

毛皮制品中游离甲醛含量的测定参考 GB/T 19941—2005《皮革和毛革 化学试验 甲醛含量的测定》。其中萃取液用配制的人工碱性汗液(pH = 8.0)代替十二烷基磺酸钠溶液。

### 1.2.7 苯酚含量测定

从文献[10]中得知,游离酚在 287 nm 处进行吸光度测量时,其他苯系物及一些无机离子干扰小,因此可作为游离苯酚的最大吸收波长。萃取液经离心处理,取其上清液进行蒸馏处理<sup>[11]</sup>。收集馏分,储存于广口瓶中。分别吸取 1 mL 馏分于 2 个 10 mL 的比色管中,分别用 0.1 mol/L NaOH 溶液和蒸馏水定容,以加蒸馏水的样品为对照样品,于 287 nm 处进行吸光度测量,后并对样品进行加标实验,测其回收率。

### 1.2.8 苯胺含量测定

萃取液经离心处理,取其上清液进行蒸馏处理。收集馏分,广口瓶中进行储存。分别吸取 1 mL 馏分于 2 个 10 mL 的比色管中,分别用 0.1 mol/L HCl 溶液和蒸馏水定容,以加 HCl 溶液的样品为对照样品,于 280 nm 处进行吸光度测量<sup>[10]</sup>,后并对样品进行加标实验,测其回收率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 毛革制品光老化前后的 $T_s$

实验样品为最具代表性的市售商品,因此,需要测定是否含金属盐鞣剂来确定其鞣法。4 种成型毛革产品在老化后的  $T_s$  如表 1 所示,其中测量时在多个部位进行取样,取其平均值作为最终  $T_s$  大小。

从表1可以看出,毛革制品在老化前后的  $T_s$  均降低,但“铬鞣绵羊” $T_s$  降低最小,从 100.0 °C → 98.0 °C,而“铬铝绵羊”由起始的 91.6 °C → 85.2 °C,其余两种样品的  $T_s$  降低高于 7 °C。可判断出毛革的含铬量高其耐湿热稳定性、抗光老化能力强,即铬鞣提高了  $T_s$  的稳定性,表现出铬鞣毛革耐光照稳定性高于铬铝鞣及醛鞣。

表 1 光老化前后(50 °C, 50% RH, 800 W/m<sup>2</sup> 氙灯)毛革的  $T_s$   
Tab. 1  $T_s$  of furs (xenon lamp 50°C, 50% RH and 800W/m<sup>2</sup>) before and after aging

光照 时间/h	$T_s$ /°C			
	铬鞣绵羊	铬铝绵羊	醛铝獭兔	醛铝家兔
0	100.0	91.6	82.0	82.4
24	99.2	86.7	80.4	82.0
48	99.7	87.2	78.0	81.3
72	99.1	86.2	76.0	76.5
90	99.0	86.0	75.8	76.2
120	98.7	85.7	75.4	76.0
150	98.3	85.5	75.2	75.4
180	98.0	85.2	75.0	74.3

### 2.2 含铬鞣毛革 Cr(VI) 含量

Cr(VI) 的毒性报道较多,用 Cr(III) 制造皮革或毛革可以使其中 Cr(VI) 含量达到 REACH 法规的限量要求(3 mg/kg) 标准。但是,当毛革经过光、热、湿和 pH(碱性)后情况会发生变化,导致产品毒性增加<sup>[12]</sup>。Cr(VI) 在酸性条件下与二苯卡巴肼的络合显色反应于 540 nm 处进行吸光度测定,不同用量铬标液对应吸光度大小不同,制备工作曲线。样品经不同光照时间处理,取样萃取,然后进行 Cr(VI) 含量测定。测量方法同铬(VI) 工作曲线绘制时的操作一致,其不同光照时间样品对应的含量如图 2 所示。

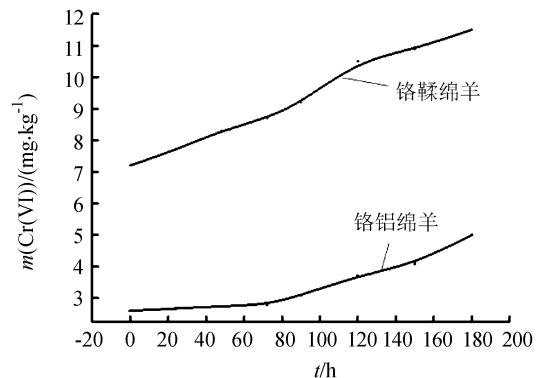


图 2 光照时间与 Cr(VI) 含量的变化

Fig. 2 Change of content of Cr(VI) and illuminating time

因醛铝獭兔和醛铝家兔  $T_s$  均低于 90 °C, 均为醛或其他金属鞣革, 故 Cr(VI) 含量的测定仅针对为另两类含铬毛革制品。由图 2 可以看出, Cr(VI) 随着光照时间延长, 其含量呈增加趋势。这主要是由于革样经氙灯光照后, 热能和光能使革内游离铬鞣剂或已结合铬配合物吸收发生氧化作用, 导致 Cr

(Ⅲ) → Cr(Ⅵ)。或通过革内其它具有不饱和双键的化合物,如油脂、复鞣剂等,产生游离自由基,诱发 Cr(Ⅲ) 氧化成 Cr(Ⅵ)<sup>[13]</sup>。

### 2.3 毛革样品中游离甲醛含量

毛革制品的进出口以及内销产品都要精确测量革内游离的甲醛量(mg/kg),借助甲醛和乙酰丙酮的特征性反应,于 412 nm 处进行吸光度测定。甲醛工作曲线的绘制参照标准 GB/T 19941—2005。实验样品经不同光照时间照射,取样进行游离甲醛测定,不同光照时间,毛革制品中的游离甲醛量不同,其甲醛变化如图 3 所示。

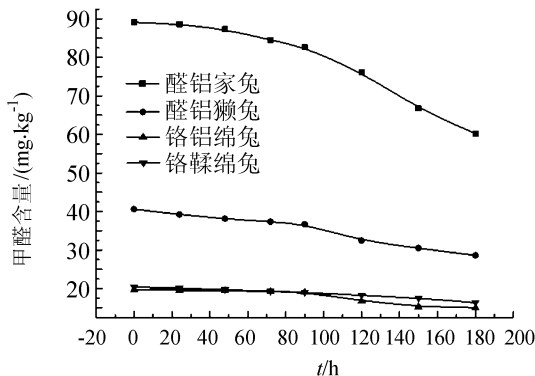


图 3 甲醛含量变化与光照时间

Fig. 3 Change of content of formaldehyde and illuminating time

由图 3 可以看出,随着光照时间的延长,游离甲醛含量逐渐降低。其变化可能来自 3 个方面,一是光照产生游离基直接导致甲醛氧化,生成  $\text{-COO}\cdot$  自由基,进而发生其他链引发、增长和终止的自由基反应,造成游离甲醛量降低;二是图 2 中 Cr(Ⅵ) 的增加也是氧化甲醛的 1 个因素<sup>[14]</sup>;三是光照产生大量的游离氨基导致与甲醛作用形成有机胺<sup>[15]</sup>。总之,光照时间的延长,能量逐渐累积,再由光、热、湿的共同影响,可促使游离甲醛量降低。

### 2.4 毛革样品中苯酚含量

毛革在加工前,需用防腐杀菌剂进行毛被和皮板的保存,而这些杀菌剂大都对婴幼儿或皮肤敏感者有排异性反应。现如今,苯酚作为活性单体进行有机合成,合成鞣剂在革中存在的聚集状态以及其受到光、热、湿和 pH 的影响后,其存在形式又是如何我们不得而知,成品在穿着过程中,游离酚是否会产生并迁移,是否会对人体造成伤害,仍然是未知的,因此检测游离苯酚随光照时间的变化就很有意义。实验中,用标准苯酚试剂进行工作曲线的绘制,其测试结果如图 4 所示。

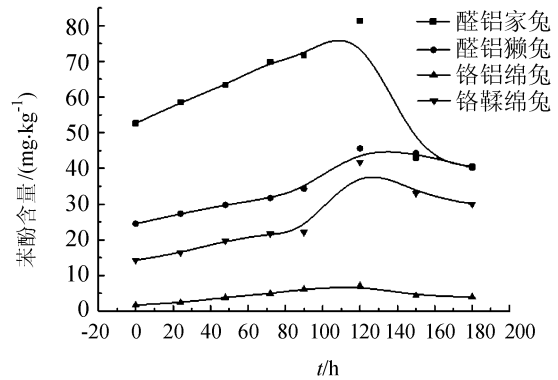


图 4 苯酚含量变化与光照时间

Fig. 4 Change of content of phenol and illuminating time

毛革制品经不同光照时间处理,其对应苯酚含量变化如图 4 所示。可以看出,毛革制品苯酚含量随着光照时间增加呈现先增加后降低的趋势。文献报道苯酚受紫外和可见光的光催化作用,可降低苯酚含量,致使后期光照时间增加苯酚含量降低。其中苯酚受光催化或其它自由基引发,产生苯氧自由基,继而形成苯醌与其他物质完成加成而消失。这种彼此消长的过程随老化时间延长产生转变。最终导致苯酚含量降低<sup>[16]</sup>。毛革制品的苯酚含量随光照时间的增加呈现先增后降的趋势,造成其在前 90 h 的光照时间内含量增加的原因可能是由于合成鞣剂以及含苯酚单体的其他助剂等材料受到光、热、湿和碱性 pH 的作用后,发生链断裂,释放有机单体,造成苯酚含量增加,而游离酚继续受光照、湿和碱性 pH 的影响,其可发生氧化、自由基聚合等反应,使苯酚含量趋于降低。

加标实验过程中选取 2 种样品进行回收率测定。从已知试验样品浓度的萃取液中取出 0.5 mL,再加入 0.5 mL 的苯酚标准液,进行回收率的测定,其回收率结果见表 2。

表 2 苯酚加标实验回收率

Tab. 2 Adding standard of phenol and recovery rates

样品(特征)	苯酚含量/mg		收率/%
	<i>m</i> (苯酚标准液)	<i>m</i> (混合液) - <i>m</i> (萃取液)	
铬鞣绵羊(原样)	0.125	0.122	97.6
铬鞣绵羊(180 h)	0.125	0.127	101.6
铬铝绵羊(原样)	0.125	0.117	93.6
铬铝绵羊(180 h)	0.125	0.120	96.0

从表 2 可以看出,加标试验的回收率在 93.6% ~ 101.6% 之间,可以满足实验对苯酚定量的测定。

## 2.5 毛革样品中苯胺含量

毛革的加工过程中,毛发的染色是一重要工序,毛革较常用染料有酸性染料、酸性络合染料以及中性染料染色,而其中的色调更为错综复杂。各国条款已明文规定禁用偶氮染料,然而这些常规酸性染料受光、热、湿和碱性 pH 的共同作用时是否会发生氧化、降解等其他反应,产生一些苯胺类的单体,对消费者的健康造成伤害我们不得而知。实验通过紫外分光光计来定量测量毛革制品不同光照时间下的苯胺含量变化,其中标准苯胺试剂用于工作曲线的绘制,不同光照时间下,苯胺含量的变化不同,其对应的变化如图 5 所示。

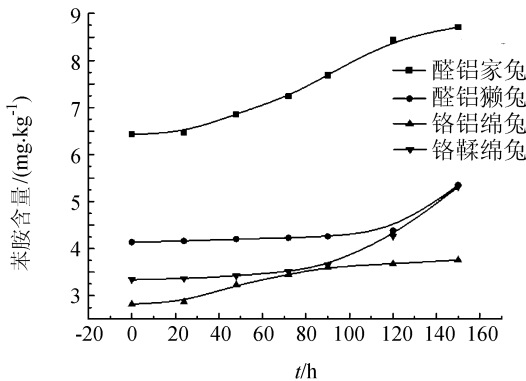


图 5 苯胺含量变化与光照时间

Fig. 5 Change of content of aniline and illuminating time

由图 5 可以看出,毛革制皮随光照时间的延长,其苯胺含量呈增加的趋势。其中,短时间的光照对苯胺含量的影响不大,但较长时间的光照处理后,苯胺含量呈骤升趋势。实践表明,高分子材料在太阳光等光源下的光降解反应并不是急剧发生的,由于高分子链具有较低的迁移率,高分子间的交联网络减少了由引发剂碎片及杂质发色基团吸收光能引发的光降解、笼效应和链增长,使高分子材料具有阻抗光氧化的性能,但随着光照射时间的增加,键发生断裂或引发产生游离基增加,如三线态的<sup>3</sup>O<sub>2</sub>吸收光能跃迁变成活性较大单线态<sup>1</sup>O<sub>2</sub>,单线态氧和聚合物反应生成氢过氧化物 ROOH,使聚合物产生生色团,更易吸收光能而发生降解。染料的降解反应在羧基、氨基和羟基等供氢基团的存在下易发生光还原降解反应,邻羟基偶氮染料通过吸氢反应,产生偕胺肼自由基,进而发生一级反应歧化,生成苯胺和萘酚胺,使苯胺含量增加<sup>[17]</sup>。

同时,对苯胺进行加标实验,同苯酚加标实验方法一致,亦取 0.5 mL 已知浓度萃取液和 0.5 mL 苯胺标准液于 10 mL 比色管,进行加标回收率的测定。

其回收率如表 3 所示。

表 3 苯胺加标实验回收率

Tab. 3 Adding standard of aniline and recovery rates

样品(特征)	苯胺含量/mg		收率/%
	<i>m</i> (苯胺标准液)	<i>m</i> (混合液) - <i>m</i> (萃取液)	
铬鞣绵羊(原样)	0.125	0.126	100.8
铬鞣绵羊(180 h)	0.125	0.113	90.4
铬铝绵羊(原样)	0.125	0.121	96.8
铬铝绵羊(180 h)	0.125	0.130	104.0

从表 3 可以看出,苯胺的加标回收率为 90.4%~104%,亦能满足苯胺含量的定量测定。

## 3 结 论

毛革制品在日常的穿着过程中,经受光、热、湿的共同作用时,革内复杂综合体的个性指标会发生变化。其中, $T_s$ 随光照时间增加逐渐降低,4种毒性指标变化各异。其中苯酚、苯胺作为新发现的光降解毒性物获得表征。各种毒性物指标的光老化变化分别为:1)Cr(VI)含量随着光照时间增加,其含量呈增加趋势;2)游离甲醛量随光照时间增加,其含量降低;3)苯酚含量随光照时间增加,其含量呈先增加后降低的趋势;4)苯胺含量随着光照时间的增加,其含量也呈增加的趋势。由此可以得出,在平常的穿着过程中应尽量减少室外光照的时间,且尽可能地保持毛革制品的干燥状态,以减少毒性物的产生,保护我们的健康安全。

## 参考文献:

- [1] Chen Chunyan, Fan Haojun, Feng Ping. Development of comprehensive utilization of leather solid waste[J]. Leather Science and Engineering, 2008, 18(5): 27-33. [陈春燕, 范浩军, 冯萍. 制革固体废弃物的综合利用技术及其新进展[J]. 皮革科学与工程, 2008, 18(5): 27-33.]
- [2] Hu Huimeng, Wang Kunyu. The present situation and prospect of china fur wares in international trade[J]. Leather Science and Engineering, 2009, 19(5): 70-74. [胡慧萌, 王坤余. 我国裘皮制品国际贸易现状及展望[J]. 皮革科学与工程, 2009, 19(5): 70-74.]
- [3] Xi Bin, Gao Yaqin, Guo Tianfen, et al. The status and prospect of market in domestic fur[J]. The Chinese Livestock and Poultry Breeding, 2007, 3(8): 49-50. [席斌, 高雅

- 琴,郭天芬,等.我国裘皮市场的现状与展望[J].中国畜禽种业,2007,3(8):49-50.]
- [4] 骆鸣汉.毛革工艺学[M].北京,中国轻工业出版社,2000:191-238.
- [5] 日本 112 号法:含有毒物质家庭用品控制法[S].日本,1973.
- [6] Zou Yuquan, Zhang Xinshen, Li Hua, et al. Flow injection spectrophotometry for determination of formaldehyde in leather goods [J]. Analytical Chemistry, 2007, 35 (12): 1805 - 1808. [邹玉权,张新申,李华,等.流动注射分光光度法测定皮革制品中的甲醛[J].分析化学,2007,35(12):1805-1808.]
- [7] Zhu Conghui, Guo Ximei, Yin Lili. The determination of Al in leather and chrome-aluminum tanning agent [J]. Leather Chemicals, 1994(4):13-14. [朱聪慧,郭锡梅,尹力力.铬铝鞣剂及成革中铝的定量[J].皮革化工,1994(4):13-14.]
- [8] Bai Jianhui, Wang Gengchen. The observation and analysis of solar ultraviolet radiation in Beijing [J]. Atmospheric Sciences, 1994, 18(3):341-347. [白建辉,王庚辰.北京地区太阳紫外辐射的观测与分析研究[J].大气科学,1994,18(3):341-347.]
- [9] 李治恩. GB/T 14576—2009《纺织品色牢度试验耐光、汗复合色牢度》[S].北京,中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,2010
- [10] Li Huiping, Wang Lixin. The determination of aniline and phenol in wastewater by though ultraviolet differential spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2010, 29(12):90-93. [李会平,王立新.紫外差示分光光度法同时测定含苯系物废水中苯胺和苯酚[J].分析实验室,2010,29(12):90-93.]
- [11] 夏志远. GB/T 14074. 13—93《木材胶黏剂及其树脂检验方法 游离苯酚含量的测定》北京,国家技术监督局,1993.
- [12] Babu N K C, Asma K, Raghupathi A, et al. Screening of leather auxiliaries for their role in toxic hexavalent chromium formation in leather—posing potential health hazards to the users [J]. Journal of Cleaner Production, 2005, 13 (12):1189-1195.
- [13] Tirez K, Silversmit G, Bleux N, et al. Determination of hexavalent chromium in ambient air: A story of method induced Cr(III) oxidation [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45 (30):5332-5341.
- [14] Zhang W, Zhuang L, Tong L, et al. Electro-migration of heavy metals in an aged electroplating contaminated soil affected by the coexisting hexavalent chromium [J]. Chemosphere, 2012, 86(8):809-816.
- [15] Kanagy J R. Accelerated aging of leather in the oxygen bomb at 100 °C [J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1938, 21(8):241-255.
- [16] Prabha I, Lathasree S. Photodegradation of phenol by zinc oxide, titania and zinc oxide-titania composites: Nanoparticle synthesis, characterization and comparative photocatalytic efficiencies [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 10(26):603-613.
- [17] Tang Bingtao, Zhang Shufen, Xu Hua, et al. The research for light steadily of polymer dyestuff [J]. Dyestuffs and Coloration, 2008, 45(4):16-22. [唐炳涛,张淑芬,徐华,等.高分子染料的光稳定性研究[J].染料与染色,2008,45(4):16-22.]

(编辑 黄小川)