第 26卷 第 4期 分析测试学报 Vol. 26 No. 4
2007年 7月 FENXI CESHI XUEBAO (Journal of Instrumental Analysis) 515～518

液质联用法测定纺织品中烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚

张伟亚，王成云，李丽霞

(深圳出入境检验检疫局，广东 深圳 518045)

摘 要：采用高效液相色谱 -质谱法测定了纺织品中残留的辛基酚、壬基酚、辛基酚聚氧乙烯醚和壬基酚聚氧乙烯醚，对提取方式、提取溶剂等前处理条件进行了优化，对质谱监测离子进行了选择。该方法检出限 (S/N = 5)为 0.010～0.025 mg/kg，回收率为 93%～106%，相对标准偏差为 1.0%～5.0%，方法简便、准确，灵敏度高。

关键词：纺织品；烷基酚；烷基酚聚氧乙烯醚；高效液相色谱 -质谱法；索氏抽提

中图分类号：O657.63; O625.319 **文献标识码**：A **文章编号**：1004 - 4957(2007)04 - 0515 - 04

Determination of Alkylphenol and Alkylphenolpolyethoxylates in Textile by LC - MS

ZHANG Wei-ya, WANG Cheng-yun, LI Li-xia

(Shenzhen Entry - Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China)

Abstract: A simple and rapid method was developed for LC - MS determination of residues of OP, NP, OPEO and NPEO in textile products. The pretreatment conditions such as extraction method and extraction solvents were optimized while monitoring ions were selected for the LC - MS determination of OP, NP, OPEO and NPEO. The detection limit was 0.010 mg/kg for OP and NP and 0.025 mg/kg for OPEO and NPEO at S/N = 5. The recovery varied from 93% to 106% while the RSD of precision experiment varied from 1.0% to 5.0%.

Key words: Textile products; Alkylphenol; Alkylphenolpolyethoxylate; LC - MS; Soxhlet extraction

烷基酚聚氧乙烯醚 (APEO)广泛应用于纺织工业中，而其中大部分又通过各种途径最终进入水环境中。APEO生物降解缓慢，降解后产生含有较少乙氧基 (EO)的 APEO和烷基酚 (AP)，其毒性均远高于母系化合物，其中壬基酚 (NP)是一种内分泌干扰物，毒性最大，对野生生物和人类具有潜在的危害。一些著名的成衣连锁店将 APEO类物质列入了强制性禁用范围，一些国家纷纷制定法规限制 APEO的生产和使用，欧盟第 2003/53/EC号指令更是规定纺织品中 NP和壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEO)含量均不能高于 0.1%。这些措施的实施，将严重影响我国纺织品向欧盟出口。建立一套准确测定纺织品中 APEO和 AP残留量的快速、简便方法，具有十分重要的意义。

国内外采用 HPLC法、LC - MS法和 GC - MS法等方法对环保领域、污水、生物组织、日用洗涤剂中 AP及 APEO的检测方法进行了研究[1 - 4]，但对纺织品中残留的 AP及 APEO的检测方法的研究却尚未见报道。

NPEO和辛基酚聚氧乙烯醚 (OPEO)是纺织品中常用的表面活性剂，NP和辛基酚 (OP)则分别是其代谢产物，本文采用 LC - MS法测定了纺织品中残留的 OP、NP和 OPEO、NPEO，分别采用不同的离子化模式，选定了相应的选择监测离子，确定了方法的线性范围、检出限、回收率和精密度，并对部分出口欧盟的纺织品进行了检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP1100高效液相色谱仪 (Agilent) - API 3000质谱仪 (Applied Biosystems)，电喷雾离子化源 (ESIMS,

收稿日期：2006 - 07 - 08；**修回日期**：2006 - 08 - 26
基金项目：国家出入境检验检疫局科研项目 (2005B125)
作者简介：张伟亚 (1973 -)，女，湖北武汉人，高级工程师，Tel: 0755 - 83886224，E - mail: zhangwy@szciq.gov.cn

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

NI/PI模式)。

4-*t*-辛基酚(纯度 97%)由 Aldrich公司提供,辛基酚聚氧乙烯醚(商品名: Triton X-100)由 Scharlau公司提供, 4-壬基酚由 Dr. Ehrenstorfer公司提供,壬基酚聚氧乙烯醚(商品名: Imbentin-N/63,纯度不小于 99.0%)由 Fluka公司提供。

乙腈和甲醇均为色谱纯,分别由 Merck公司和 Tedia公司提供,实验用水为经过 Millipore-QRG纯水系统过滤的二次水。

1.2 分析条件

色谱条件: 色谱柱为 Agilent公司 XDB-C_{18}柱 (150 mm×2.1 mm i.d. ×3.5 μm),柱箱温度为 35 ℃。

质谱条件: 毛细管电压为 4.5 kV,干燥气温度为 350 ℃,干燥气流速为 10 L/min。

OP和 NP采用 NI模式,质量扫描范围: m/z 200～225,选择监测离子: m/z 205(OP), m/z 219(NP);流动相为水-甲醇-乙腈(体积比 19∶75∶6),流速为 0.3 mL/min;进样量为 10 μL。

OPEO和 NPEO采用 PI模式,质量扫描范围: m/z 150～1 000,选择监测离子: m/z 361.5+44 n_{EO}(OPEO), m/z 375.5+44 n_{EO}(NPEO);采用梯度淋洗, 0～12 min,流动相从水-甲醇-乙腈(体积比 19∶75∶6)变为水-甲醇-乙腈(体积比为 10∶84∶6), 12.5 min时,体积比变回 19∶75∶6,维持至 17.5 min。流速为 0.3 mL/min,进样量为 10 μL。

1.3 标准溶液的配制

用色谱纯甲醇分别配制质量浓度为 1.0 g/L OP、NP、OPEO、NPEO的储备液,使用时再用甲醇稀释至所需要的浓度。

1.4 样品处理

取 5～10 g纺织品样品,将其剪碎成约 5 mm×5 mm大小,混合均匀后称取 1.0 g样品(精确到 0.000 1 g),置于虹吸管中。在 250 mL圆底烧瓶中加入 150 mL甲醇作萃取溶剂,样品经 5 h索氏提取后,蒸馏浓缩,最后用甲醇定容至 10 mL,溶液经 0.45 μm有机过滤膜过滤后进样。如溶液中待测组分浓度过高,则适当稀释后再进样分析。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的优化

2.1.1 提取方式的选择 本文分别采用索氏抽提法、超声萃取法、微波辅助萃取法对丝绸中的 NPEO进行提取,比较提取效果。

为了确定合适的超声萃取条件,设计了 3种超声萃取方式, A: 用 30 mL甲醇超声 30 min; B: 先用 30 mL甲醇超声 30 min,吸取上层清液后,再用 20 mL甲醇超声 20 min,合并上层清液; C: 先用 30 mL甲醇超声 30 min,吸取上层清液后,接着用 20 mL甲醇超声 20 min,吸取上层清液后,再用 20 mL甲醇超声 10 min,合并上层清液。采用这 3个超声萃取条件分别对丝绸中 NPEO进行萃取,测得的结果分别为 3 195、3 682和 3 817 mg/kg。在条件 C的基础上进一步增加超声萃取时间,其萃取效率几乎不再增加。

为了确定合适的索氏抽提时间,以甲醇为提取溶剂分别对丝绸中的 NPEO提取 1、3、5和 10 h,观察其萃取效果,结果测得丝绸中 NPEO的含量分别为 4 507、4 772、5 496和 5 411 mg/kg。结果表明,当索氏抽提时间为 5 h时,萃取效果就已达到最佳。

据文献报道[5],微波辅助萃取法萃取效率主要取决于所使用的萃取溶剂,随萃取时间的增长,其萃取效率变化不大。通过对微波萃取温度和时间的优化实验,确定微波萃取条件为萃取温度设定为比溶剂沸点高 20 ℃,微波萃取时间选择为 30 min。本实验中以甲醇为萃取溶剂,结果测得丝绸中 NPEO的含量为 5 143 mg/kg。

由此可知,在采用同一种溶剂甲醇的条件下,萃取效果以索氏抽提法最佳,微波辅助萃取法稍差,超声萃取法最差。因此,本实验选择采用索氏抽提法来进行萃取。

2.1.2 提取溶剂的选择 为了比较采用不同萃取溶剂时的萃取效果,分别以叔丁基甲醚、二氯甲烷、石油醚-三氯甲烷混合液(体积比 1∶1)、正己烷、异丙醇、甲醇 6种溶剂作为萃取溶剂,对丝绸、

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

棉、涤纶、羊毛、多种纤维经编混纺布(羊毛/锦纶/棉)5种常见纺织品中的 AP和 APEO进行了萃取，结果见表 1。从表 1中可以看出，除羊毛中检出 NP外，其余 4种纺织品中均检出 NPEO。表 1的结果表明，对于这 5种常见的纺织品，甲醇的提取效果均最好，因此，本实验选定甲醇为提取溶剂。

表 1　不同溶剂萃取实验结果 (mg/kg)

Table 1　Results of extraction experiments with different solvents(mg/kg)

Extraction solvent	Silk (NPEO)	Cotton (NPEO)	Polyester (NPEO)	Wool (NP)	Multifiber blended warp knitted fabric (NPEO)
Methyl *t*-butyl ether	318.2	9.89	0.25	0.04	96.69
n-Hexane	68.34	13.21	3.42	0.78	90.10
Petroleum ether - chloroform	214.5	239.2	2.49	0.49	271.7
Dichloromethane	707.6	285.8	0.27	0.57	387.8
iso-Propanol	2 222	305.7	1.22	1.30	151.6
Methanol	5 501	318.5	3.56	1.71	790.9

为了比较不同醇类的提取效率，分别选择甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇等醇类溶剂为提取溶剂，采用索氏抽提法提取丝绸中的 NPEO，结果测得丝绸中 NPEO的含量分别为 5 501、4 858、4 742、2 222 mg/kg。很显然，甲醇的提取效率稍高于乙醇和正丙醇，而远远高于异丙醇。

综上所述，甲醇的萃取效果最佳，且索氏抽提法比微波萃取法和超声萃取法的效果更好，因此确定萃取方式为：以甲醇为溶剂，索氏抽提 5 h。

2.2　质谱确证与监测离子的选择

采用 LC - MS法可排除纺织品萃取溶液基质的干扰，定性定量准确。首先对待测样进行全扫描分析，然后与标准样品的保留时间和质谱图对照，对待测组分进行定性，最后选择合适的监测离子，用选择离子监测法进行定量。

对于 OP和 NP，采用负离子模式，选择监测离子分别为 m/z 205 $[M-H]^-$、m/z 219 $[M-H]^-$，图 1给出 0.025 mg/L的 OP和 NP混合溶液的选择离子监测图，由图 1可知，两者已达到基线分离。

对于 OPEO和 NPEO，采用正离子模式，图 2给出 5 mg/L的 OPEO和 NPEO混合溶液的总离子流色谱图，由图 2可知，两者基本达到基线分离。图 3和图 4分别给出了 OPEO和 NPEO的全扫描质谱图。

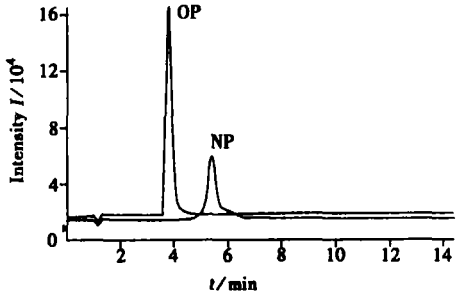

图 1　OP和 NP的 LC – MS/SIM图

Fig. 1　LC – MS/SIM chromatogram of OP and NP

OPEO的分子离子主要分布为 m/z 361.5 + 44 n_{EO} (n_{EO} = 3～16)，它们对应 $[M+Na]^+$，并呈正态分布，相邻离子之间间隔 1个乙氧基 (C_2H_4O)，质量数相差 44，其中 m/z 625.7的强度最高，对应乙氧基链的长度是 n_{EO} = 9。$[M+NH_4]^+$分子离子 (m/z 356.7 + 44 n_{EO})和 $[M+H]^+$分子离子 (m/z 339.7 + 44 n_{EO})的强度均较弱，故本文选定 OPEO的监测离子为 m/z 361.5 + 44 n_{EO}，通过加和所有 m/z 361.5 + 44 n_{EO}离子的峰面积对 OPEO进行定量。

NPEO的分子离子主要分布为 m/z 375.5 + 44 n_{EO} (n_{EO} = 3～16)，它们对应 $[M+Na]^+$，并呈正态分布，相邻离子之间间隔一个乙氧基 (C_2H_4O)，质量数相差 44，其中 m/z 639.6的强度最高，对应乙氧基链的长度是 n_{EO} = 9。$[M+NH_4]^+$分子离子 (m/z 370.6 + 44 n_{EO})和 $[M+H]^+$分子离子 (m/z 353.8 + 44 n_{EO})的强度均较弱，故本文选定 NPEO的监测离子为 m/z 375.5 + 44 n_{EO}，通过加和所有 m/z 375.5 + 44 n_{EO}离子的峰面积对 NPEO进行定量。

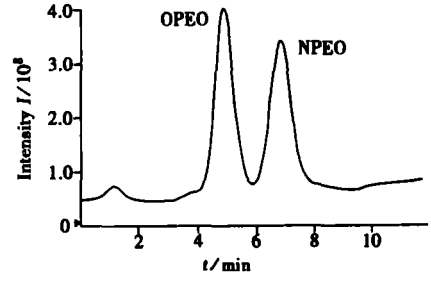

图 2　OPEO和 NPEO的总离子流图

Fig. 2　LC – MS total ion chromatogram of OPEO and NPEO

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.3 线性关系与检出限

在本方法确定的实验条件下，OP和 OPEO、NP、NPEO的质量浓度 (x, mg/L)分别在 0.025～5.0 mg/L及 0.05～10.0 mg/L范围内与响应值 (y)有很好的线性关系，OP: $y = 0.049\ 9\ x + 11.347$, OPEO: $y = 0.044\ 3\ x + 12.022$, NP: $y = 10.33\ x + 4\ 465.5$, NPEO: $y = 7.606\ 9\ x + 3\ 348.1$。其相关系数分别为 0.995 4、0.996 5、0.996 4和 0.996 5。采用标准溶液检出限 ($S/N = 5$)作为方法的检出限，结果表明 OP和 NP的检出限均为 0.010 μg/L，OPEO和 NPEO的检出限均为 0.025 μg/L。

2.4 精密度实验

采用添加法对样品中的 AP和 APEO进行重复性测定，在 3个不同的添加水平条件下测定方法的精密度。实验结果表明，方法的精密度较好，其 RSD值为 1.0%～5.0%。

2.5 回收率实验

在待测样品中添加不同浓度水平的 OP、OPEO、NP和 NPEO混标，进行回收率测定。每个水平单独测定 9次，结果表明，在不同的添加水平下，回收率为 93%～106%。

2.6 实际样品的测试

采用本文的方法对出口欧盟的纺织品样品进行了测试，结果见表 2。从表 2可以看出，出口纺织品中主要使用 NPEO，大部分样品中均可检出浓度不等的 NPEO，仅有 1个样品中检出 NP，而 OP和 OPEO则均未检出。

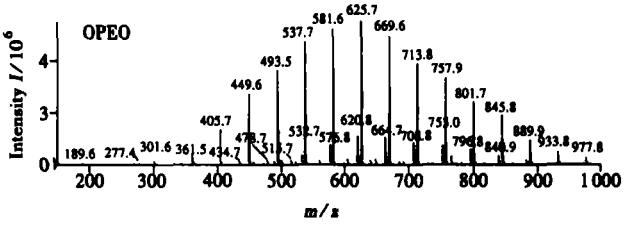

图 3 OPEO的质谱图
Fig. 3 MS chromatogram of OPEO

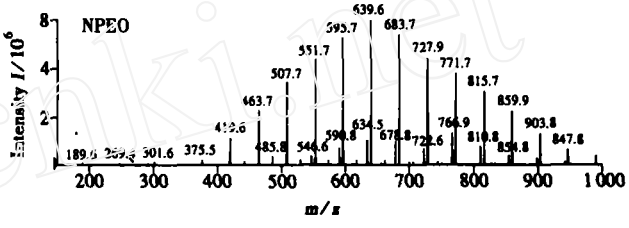

图 4 NPEO的质谱图
Fig. 4 MS chromatogram of NPEO

表 2 样品测定结果 (mg/kg)
Table 2 Analytical results of samples(mg/kg)

Sample name	NP	NPEO
White silk		2 779
Green silk		688
Brown silk		3 390
Polyester/cotton blended knitted fabric		30.4
Red polyester		374
Linen/cotton blended kniited fabric		1 854
Cotton		318.5
Multifiber blended warp knitted fabric		790.9
Wool	1.71	
Cotton/PU blended knitted fabric		251
Polyester		3.56

参考文献:

[1] TSUDA T, SUGA K, KANEDA E, et al. Determination of 4-nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate and other alkylphenols in fish and shellfish by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. J Chromatogr, B, 2000, 746: 305 - 309.

[2] INOUE K, KAWAGUCHI M, OKADA F, et al. Measurement of 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol in human urine by column-switching liquid chromatography - mass spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2003, 486: 41 - 50.

[3] JAHNKE A, GANDRASS J, RUCK W. Simultaneous determination of alkylphenol ethoxylates and their biotransformation products by liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr, A, 2004, 1035(1): 115 - 122.

[4] 张 晶，张 昱，杨 敏，等. 液相色谱 -电喷雾质谱法同时测定水体中壬基酚聚氧乙烯醚及其代谢产物 [J]. 分析测试学报，2007, 26(2): 178 - 182.

[5] 孙美琴，彭超英. 微波萃取技术 [J]. 广州食品工业科技，2003, 19(2): 75 - 76.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net