

液质联用测定纺织品中烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚

LCMS-022

摘要: 应用液相色谱质谱串联技术,建立了烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚同时检测方法。以 C18 反相色谱柱为分析柱,甲醇和水为流动相,采用 LCMS-2020 进行定量分析。选择电喷雾电离源 (ESI),正负离子同时检测,选择离子监测模式 (SIM),外标法定量。烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚在 0.05~2 mg/L 浓度范围内线性良好相关系数在 0.9978~0.9996 之间。对低中高不同浓度的混合标准溶液进行精密度实验,连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.14%~0.65% 和 1.16%~4.71% 之间,仪器精密度良好,检出限范围为 0.001~0.019 mg/L。考察纺织品分析及加标实验,烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚的回收率范围为 91.6%~108.8%,可以满足纺织品烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚的检测需求。

关键词: 纺织品 烷基酚 烷基酚聚氧乙烯醚 液质联用

烷基酚聚氧乙烯醚 (APEO) 具有良好的润湿、渗透、乳化、分散、增溶和洗涤作用,广泛用于日用化工、纺织、造纸、石油、农药、印刷、合成橡胶、合成树脂、塑料等行业。烷基酚 (AP) 是 APEO 的重要降解产物,具有比母体更强的毒性和内分泌干扰能力,于 1996 年被欧盟列为“内分泌干扰物 (EDC)”。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壬基酚 (NP) 和壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEO) 含量均不能高于 0.1%。建立准确、快速测定皮革及纺织品中 AP 和 APEO 的测定方法,对打破产品出口的技术壁垒、确保皮革及纺织产品顺利出口具有重要意义。

本文使用 LCMS-2020,正负离子同时检测,建立了烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚同时检测方法,此方法简单、快速和灵敏度高,供相关检测人员参考。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱单四极杆质谱仪 LCMS-2020 系统。具体配置为 LC-20ADXR×2 输液泵, DGU-20A3 在线脱气机, SIL-20AC 自动进样器, CTO-20AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-2020 单四极杆质谱仪, LabSolutions Ver. 5.53 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

分析仪器: LC-20A 系统

色谱柱: Shimadzu Shim-pack ODS II 3.0 mm

I.D. × 75 mm L, 2.2 μm

流动相: A: 水; B: 甲醇;

流速: 0.5 mL/min;

柱温: 30°C;

洗脱方式: 等度洗脱, A/B=10/90 (v/v)

进样体积: 10 μL

质谱分析条件

分析仪器: LCMS-2020

离子源: ESI, 正负离子同时检测

离子源接口电压: 4.5 kV

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 15 L/min

脱溶剂管温度: 250°C

加热模块温度: 350°C

扫描模式: 选择离子监测 (SIM)

喷雾针位置: 1 mm

SIM 参数: 见表 1

表 1 SIM 参数

化合物名称	Event time(s)	正负模式	选择离子
OPEO	0.2	+	268 (OP1EO) ; 312 (OP2EO) ; 356 (OP3EO) ; 400 (OP4EO) ; 444 (OP5EO) ; 488 (OP6EO) *; 532 (OP7EO) *; 576 (OP8EO) *; 620 (OP9EO) *; 664 (OP10EO) *; 708 (OP11EO) ; 752 (OP12EO) ; 796 (OP13EO) ; 840 (OP14EO) ; 884 (OP15EO) ; 928 (OP16EO) ; 972 (OP17EO) ; 1016 (OP18EO) ; 1060 (OP19EO) ; 1104 (OP20EO) ; 282 (NP1EO) ; 326 (NP2EO) ; 370 (NP3EO) ; 414 (NP4EO) ; 458 (NP5EO) ; 502 (NP6EO) *; 546 (NP7EO) *; 590 (NP8EO) *;
NPEO	0.2	+	634 (NP9EO) *; 678 (NP10EO) *; 722 (NP11EO) ; 766 (NP12EO) ; 810 (NP13EO) ; 854 (NP14EO) ; 898 (NP15EO) ; 942 (NP16EO) ; 986 (NP17EO) ; 1030 (NP18EO) ; 1074 (NP19EO) ; 1118 (NP20EO) ;
NP	0.05		219*
NP	0.05		205*

*表示定量离子

1.3 样品制备

1.3.1 样品前处理方法

取 5~10 g 样品，纺织品样品剪碎至 0.5 cm × 0.5 cm。准确称取样品 1.0 g 加入到前处理瓶中，准确加入 10 mL 甲醇，70°C 下超声萃取 30 min，冷却到室温后取萃取液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后上机测试。

1.3.2 标准溶液配制

标准品 NPEO、OPEO、4-n-OP、4-t-OP、NP 和 4-n-NP 的标准溶液配制：用甲醇稀释成浓度分别为 0.05、0.1、0.5、1 和 2 mg/L 的混合标准工作溶液。

结果与讨论

2.1. 标准样品色谱图

正负离子扫描检测模式下 AP 和 APEO 0.5 mg/L 的 SIM 色谱图如图 1 所示。

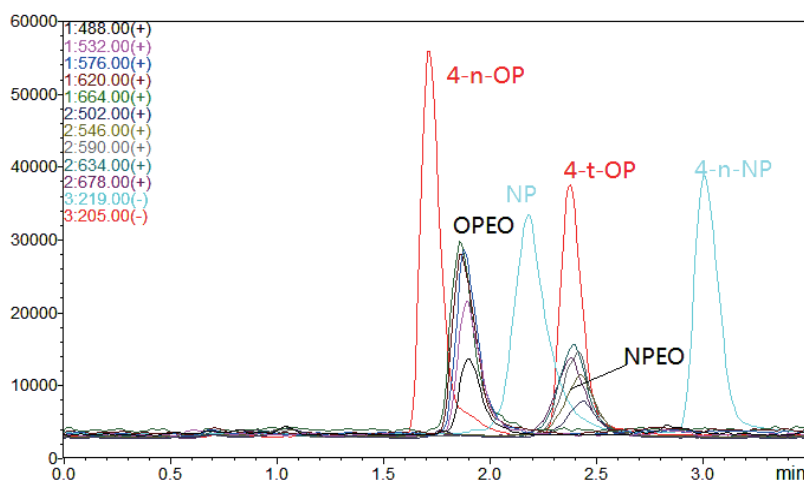
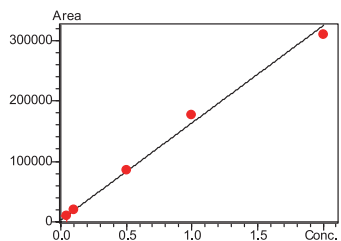


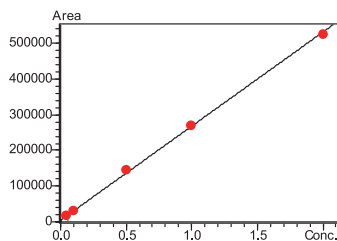
图 1 AP 和 APEO 0.5 mg/mL 的标样的 SIM 色谱图

2.2 线性关系

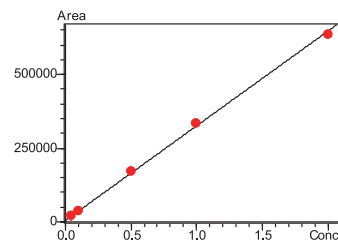
将对照品稀释成浓度为 0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L 和 2 mg/L 五个浓度点，采用外标法制作标准曲线，曲线如图 2 所示，曲线结果如表 2 所示，结果显示校准曲线的线性良好，相关系数为 0.997 以上。以线性的最低浓度点进样分析，按照 3 倍的信噪比和 10 倍的信噪比要求分别计算检出限和定量限，软件自动计算结果检出限和定量限见表 2。



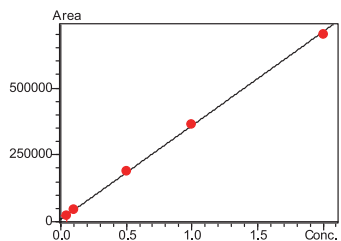
NPEO 6 曲线



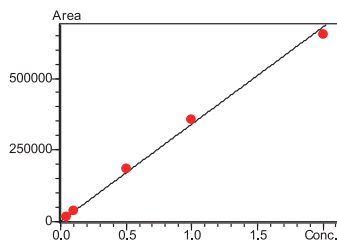
NPEO 7 曲线



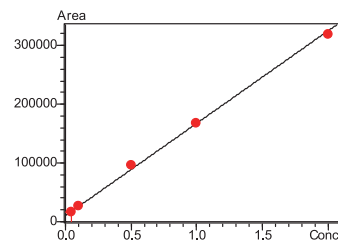
NPEO 8 曲线



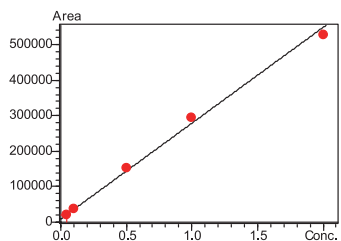
NPEO 9 曲线



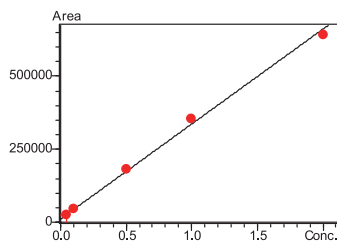
NPEO 10 曲线



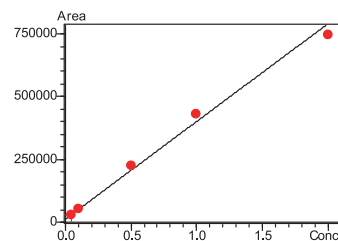
OPEO 6 曲线



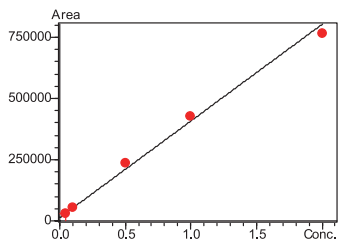
OPEO 7 曲线



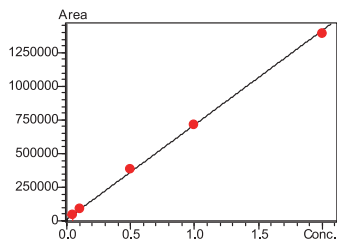
OPEO 8 曲线



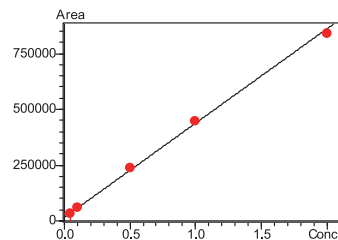
OPEO 9 曲线



OPEO 10 曲线



4-n-OP



4-t-OP

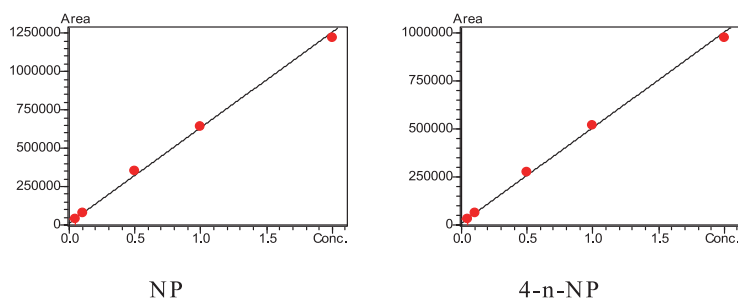


图2 AP 和 APEO 校准曲线

表2 AP 和 APEO 的校准曲线参数

名称	校准曲线	相关系数 r	检出限 (mg/L)	定量限 (mg/L)
NPEO 6	$Y = (168448)X + (1720.35)$	0.9995	0.019	0.058
NPEO 7	$Y = (270775)X + (4342.52)$	0.9984	0.019	0.057
NPEO 8	$Y = (330211)X + (4442.83)$	0.9980	0.007	0.023
NPEO 9	$Y = (362612)X + (3469.57)$	0.9985	0.010	0.030
NPEO 10	$Y = (337532)X + (3062.21)$	0.9985	0.013	0.040
OPEO 6	$Y = (166586)X + (9165.79)$	0.9978	0.014	0.043
OPEO 7	$Y = (272018)X + (6804.64)$	0.9985	0.013	0.039
OPEO 8	$Y = (342597)X + (8515.81)$	0.9993	0.009	0.026
OPEO 9	$Y = (408133)X + (14809.0)$	0.9982	0.010	0.029
OPEO 10	$Y = (404044)X + (11294.5)$	0.9981	0.014	0.042
4-n-OP	$Y = (729215)X + (11969.5)$	0.9996	0.001	0.003
4-t-OP	$Y = (425905)X + (17739.2)$	0.9979	0.001	0.003
NP	$Y = (622149)X + (13024.8)$	0.9986	0.002	0.005
4-n-NP	$Y = (497003)X + (11870.8)$	0.9985	0.001	0.003

2.3 精密度实验

配制低中高不同浓度的混合标样依次进样（浓度见表3），平行测定6次，所得峰面积和保留时间的相对标准偏差如下表3所示，AP 和 APEO 的保留时间相对标准偏差和峰面积的相对标准偏差分别在 0.65% 和 4.71% 以下。

表3 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD% (0.05 mg/L)		RSD% (0.5 mg/L)		RSD% (2.0 mg/L)	
	Area	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.
NPEO 6	2.27	0.26	2.00	0.27	2.02	0.31
NPEO 7	3.48	0.56	3.17	0.42	3.04	0.21
NPEO 8	3.75	0.30	3.56	0.21	1.84	0.32
NPEO 9	3.48	0.33	3.43	0.31	1.71	0.28
NPEO 10	3.95	0.44	3.29	0.30	1.58	0.48
OPEO 6	4.18	0.40	2.84	0.29	1.90	0.32
OPEO 7	4.08	0.65	3.09	0.34	1.71	0.30

OPEO 8	3.20	0.19	3.87	0.34	1.16	0.29
OPEO 9	4.09	0.35	3.61	0.36	1.67	0.34
OPEO 10	3.79	0.34	3.93	0.18	2.99	0.48
4-n-OP	4.71	0.22	2.95	0.27	2.63	0.21
4-t-OP	3.72	0.15	3.68	0.29	2.67	0.22
NP	4.23	0.22	3.46	0.30	1.71	0.24
4-n-NP	4.31	0.14	3.29	0.19	2.69	0.17

2.4 实际样品分析及回收率实验

将所建立的分析方法用于实际纺织品样品分析，均未检测到烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚。图 3 为纺织品样品 SIM 色谱图。在此纺织品基质中添加烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚浓度为 0.5 mg/kg 混合标准溶液，加标 SIM 色谱图如图 4~7 所示，加标回收率结果见表 4。

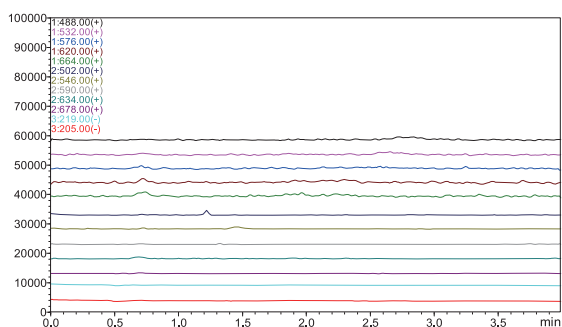


图 3 纺织品样品 SIM 色谱图

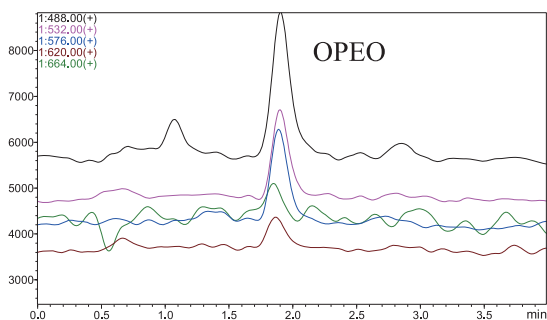


图 4 0.05mg/L OPEO SIM 色谱图

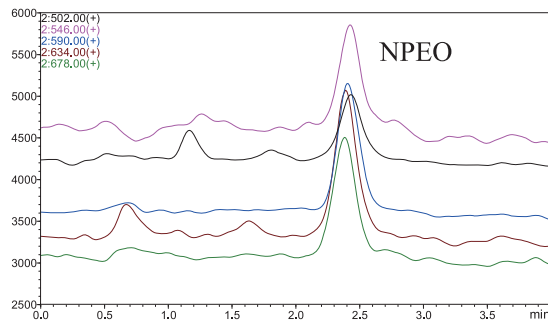


图 5 0.05mg/L NPEO SIM 色谱图

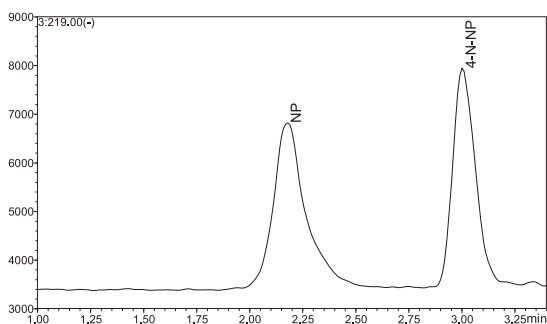


图 6 0.05mg/L NP SIM 色谱图

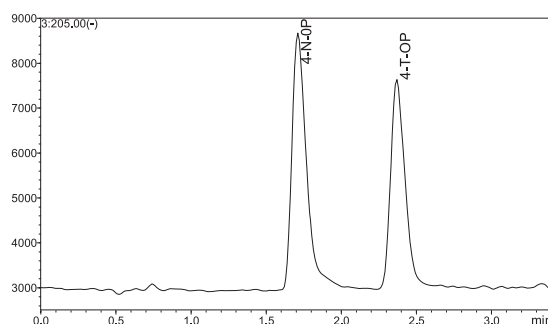


图 7 0.05mg/L OP SIM 色谱图

表 4 纺织品中烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚检测与加标回收结果

编号	名称	检测浓度 (mg/kg)	理论浓度 (mg/kg)	实测浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
1	NPEO 6	N.D.	0.5	0.496	99.2
2	NPEO 7	N.D.	0.5	0.491	98.2
3	NPEO 8	N.D.	0.5	0.498	99.6
4	NPEO 9	N.D.	0.5	0.470	94.0
5	NPEO 10	N.D.	0.5	0.535	107.0
6	OPEO 6	N.D.	0.5	0.498	99.6
7	OPEO 7	N.D.	0.5	0.544	108.8
8	OPEO 8	N.D.	0.5	0.458	91.6
9	OPEO 9	N.D.	0.5	0.489	97.8
10	OPEO 10	N.D.	0.5	0.524	104.8
11	4-n-OP	N.D.	0.5	0.461	92.2
12	4-t-OP	N.D.	0.5	0.459	91.8
13	NP	N.D.	0.5	0.535	107.0
14	4-n-NP	N.D.	0.5	0.509	101.8

注：N.D.表示未检出

结论

本文建立了一种使用岛津液质联用色谱仪 LCMS-2020 测定纺织品中烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚的分析方法。烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚在 0.05 ~ 2 mg/L 浓度范围内线性良好相关系数在 0.9978~0.9996 之间。对低中高不同浓度的混合标准溶液进行精密度实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.14%~0.65% 和 1.16%~4.71% 之间，仪器精密度良好，检出限范围为 0.001 ~ 0.019 mg/L。考察纺织品分析及加标实验，烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚的回收率范围为 91.6%~108.8%，可以满足纺织品烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚的检测需求。

附录：

表 5 常见辛基苯酚、壬基苯酚、辛基苯酚聚氧乙烯醚、壬基苯酚聚氧乙烯醚的 CAS 号

No.	中文名称	英文名称	英文商品名称	CAS 号
1	辛基苯酚	Octylphenol	4-tere-octylphenol	140-66-9
2	辛基苯酚聚氧乙烯醚	Octylphenol polyethoxylate	TritonX-100	9002-93-1
3	壬基苯酚	Nonylphenol	4-nonylphenol (technical)	25154-52-3
4	壬基苯酚聚氧乙烯醚	Nonylphenol polyethoxylate	4-nonylphenol polyethoxylate Imbentin N-63	9016-45-9