

液相色谱串联质谱法测定纺织品和涂料中的烷基酚聚氧乙 烯醚

Determination of Alkylphenol Ethoxylates in Textile and Coatings by LC-MSMS Method

郭琳琳¹, 李真², 孙小杰¹, 刘冰洁¹, 郭立海¹

Guo Linlin, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

1.SCIEX 中国; 2.山西省产品质量监督检验研究院

Key Words: Textile; Coatings; Alkylphenol ethoxylates; Surfactant

1、前言

烷基酚聚氧乙烯醚 (APEOs) 是一类非离子表面活性剂, 其中以壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEOs) 产量最高, 约占总产量的80%-85%, 其次为辛基酚聚氧乙烯醚 (OPEOs), 约占15%以上。APEOs的分子结构中同时含有亲水基团和疏水基团, 因此, 具有良好的如乳化、润湿、渗透性能及起泡、洗涤、去污、抗静电等作用, 同时由于其性质稳定、耐酸碱和成本低等特点, 广泛应用于纺织工业和内墙涂料生产中。APEOs生物降解缓慢, 降解后产生含有较少乙氧基 (EO) 的APEP和烷基酚 (AP), 其毒性均远高于母系化合物, 能模拟雌性激素作用, 危害人体正常的激素分泌, 造成“雌性效应”和畸变, 并可在生物体内不断累积, 生物链在动物和人体内蓄积, 危害巨大, 被称为环境激素。

现有的检测标准和方法多用LC和LC-MS方法^[1-3], 检测灵敏度、阳性判定和准确度均受限制。因此, 建立一套准确测定涂料和纺织品中APEOs残留量的LC-MS/MS方法, 具有十分重要的意义。

本文采用了LC-MS/MS法测定了纺织品和水性涂料中残留的OPEOs和NPEOs, 采用多反应监测 (MRM) 的模式, 确定了方法的线性范围、回收率和精密度, 并对部分涂料和纺织品进行了检测。

本实验优势和特点

多反应监测模式扫描: 扫描特异性强, 灵敏度高, 准确度

高, 重现性好;

快速高通量: 一针进样, 7分钟完成辛基酚聚氧乙烯醚 (OPEOs) 和壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEOs) 的30种同系物的准确定量和定量;

回收率和重现性好: 三个不同浓度下的多份添加质控样本的回收率为84-112%, RSD在1.3-4.3%范围内。

2、实验部分

2.1样品前处理

2.1.1涂料的前处理

称取涂料1.0 g, 置于50 mL棕色容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 再将容量瓶转移至超声中, 室温条件下萃取30 min, 试样用0.22 μm滤膜过滤, 待上机测定^[2]。

2.1.2纺织品的前处理

取5-10 g样品, 剪碎至0.5 cm × 0.5 cm以下大小, 混匀后, 准确称取1.0 g于60 mL样品处理瓶中, 加入20 mL甲醇, 65 °C超声萃取30 min; 将萃取液移至50 mL容量瓶中, 剩余残渣按照上述方法用20、10 mL甲醇再分别萃取2次, 萃取液转移至50 mL容量瓶中, 定容, 取约1 mL上述溶液过0.22 μm滤膜, 待上机测定^[3]。

2.2液相方法

色谱柱: Phenomenex C18, 2.6 μm, 2.1 mm × 100 mm

流动相: A: 水 (5mmol/L乙酸铵)

B: 甲醇:乙腈:异丙醇=1:1:1

流速: 0.6mL/min

进样量: 2 µL

梯度洗脱程序: 如表1所示

表1. 液相梯度设置

Time/min	A/%	B/%
0.00	80	20
0.30	80	20
1.00	5	95
4.00	5	95
4.10	80	20
7.00	80	20

2.3 质谱方法

扫描方式: MRM采集模式, 正离子扫描

离子源: ESI源

离子源参数:

IS电压: 5500 V 源温度 TEM: 550°C

气帘气 CUR: 30 psi 碰撞气 CAD: Medium

雾化气 GS1: 55 psi 辅助气 GS2: 60 psi

离子对参数如表2所示

表2. 化合物离子对参数

化合物名称	母离子	子离子	驻留时间 (msec)	ID	去簇电压	碰撞能量
OP2EO	312.2	183.5	8	OP2EO-1	60	17
	312.2	113.3	8	OP2EO-2	60	25
OP3EO	356	227.3	8	OP3EO-1	60	18
	356	165.5	8	OP3EO-2	60	25
OP4EO	400.5	383.4	8	OP4EO-1	80	15
	400.5	271.2	8	OP4EO-2	80	21
OP5EO	444.5	427.6	8	OP5EO-1	80	16
	444.5	315.3	8	OP5EO-2	80	24
OP6EO	488.6	471.5	8	OP6EO-1	100	20
	488.6	359.2	8	OP6EO-2	100	24
OP7EO	532.5	515.4	8	OP7EO-1	120	21
	532.5	133.1	8	OP7EO-2	120	30

表2. 化合物离子对参数 (续)

化合物名称	母离子	子离子	驻留时间 (msec)	ID	去簇电压	碰撞能量
OP8EO	576.4	559.5	8	OP8EO-1	120	23
	576.4	447.3	8	OP8EO-2	120	27
OP9EO	620.6	603.5	8	OP9EO-1	120	24
	620.6	277.2	8	OP9EO-2	120	34
OP10EO	664.5	647.5	8	OP10EO-1	120	27
	664.5	277.2	8	OP10EO-2	120	37
OP11EO	708.4	691.5	8	OP11EO-1	120	27
	708.4	277.2	8	OP11EO-2	120	39
OP12EO	752.6	735.6	8	OP12EO-1	120	27
	752.6	277.2	8	OP12EO-2	120	38
OP12EO	796.4	779.6	8	OP13EO-1	100	29
	796.4	277.2	8	OP13EO-2	100	42
OP14EO	840.6	823.6	8	OP14EO-1	120	30
	840.6	277.2	8	OP14EO-2	120	42
OP15EO	884.5	867.6	8	OP15EO-1	100	31
	884.5	277.2	8	OP15EO-2	100	44
OP16EO	928.7	911.7	8	OP16EO-1	80	35
	928.7	277.2	8	OP16EO-2	80	44
NP2EO	326.3	183	8	NP2EO-1	48	15
	326.3	127.3	8	NP2EO-2	48	18
NP3EO	370.3	353.3	8	NP3EO-1	60	12
	370.3	227.1	8	NP3EO-2	60	19
NP4EO	414.4	397.4	8	NP4EO-1	60	15
	414.4	271.1	8	NP4EO-2	60	22
NP5EO	458.4	441.5	8	NP5EO-1	100	20
	458.4	315.3	8	NP5EO-2	100	23
NP6EO	502.4	485.5	8	NP6EO-1	100	21
	502.4	359.3	8	NP6EO-2	100	27
NP7EO	546.4	529.5	8	NP7EO-1	80	23
	546.4	291.2	8	NP7EO-2	80	33
NP8EO	590.5	573.5	8	NP8EO-1	80	25
	590.5	291.2	8	NP8EO-2	80	35
NP9EO	634.4	617.5	8	NP9EO-1	120	27
	634.4	291.2	8	NP9EO-2	120	37
NP10EO	678.4	661.5	8	NP10EO-1	100	27
	678.4	291.2	8	NP10EO-2	100	38
NP11EO	722.4	705.5	8	NP11EO-1	100	29
	722.4	291.2	8	NP11EO-2	100	40
NP12EO	766.4	335.3	8	NP12EO-1	70	36
	766.4	291.4	8	NP12EO-2	70	40
NP13EO	810.6	793.5	8	NP13EO-1	45	32
	810.6	291.4	8	NP13EO-2	45	46
NP14EO	854.7	837.6	8	NP14EO-1	50	33
	854.7	291.3	8	NP14EO-2	50	46
NP15EO	898.7	881.4	8	NP15EO-1	40	33
	898.7	291.3	8	NP15EO-2	40	50
NP16EO	942.6	925.6	8	NP16EO-1	30	36
	942.6	291.2	8	NP16EO-2	30	49

3. 结果与讨论

3.1. 质谱条件的确定

3.1.1 一级质谱条件的确定

OPEOs和NPEOs使用正离子模式，在Q1 MS扫描模式下，主要以 $[M+NH_4]^+$ 、 $[M+Na]^+$ 离子形式存在，表现为 m/z 为 $[M+18]^+$ 、 $[M+23]^+$ 。烷基酚聚氧乙烯醚，相邻离子之间间隔1个乙氧基 (EO: C_2H_4O)，相对分子质量相差44；所以OPEOs分子离子主要分布为 $m/z (224+44n_{EO}) (n_{EO}=2-16)$ ，NPEOs分子离子主要分布为 $m/z (238+44n_{EO}) (n_{EO}=2-16)$ 。由图1可以看出，OPEOs的分子离子中最强的 m/z 620.42、664.53和708.58，对应乙氧基链的长度为9、10和11，NPEOs的分子离子中最强的 m/z 634.62、78.73和722.74，对应乙氧基链的长度为9、10和11，相邻离子之间间隔1个乙氧基 (EO: C_2H_4O)，相对分子质量相差44，表明该系统条件下不同聚合度的OPEOs和NPEOs均有较好的响应，并呈正态分布。从得到的结果图中可看出OPEOs和NPEOs的 $[M+NH_4]^+$ 的准分子离子峰响应较强，因此选用 $[M+NH_4]^+$ 为化合物的母离子。

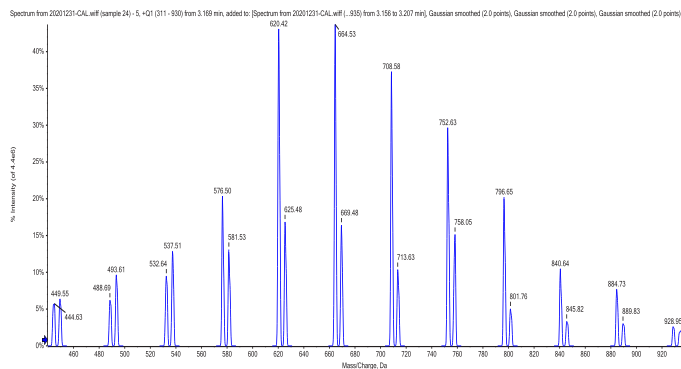


图1. OPEOs的一级全扫描图谱

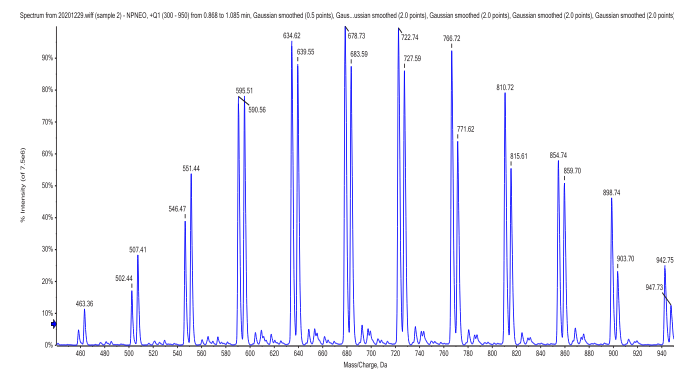


图2. NPEOs的一级全扫描图谱

3.1.2 二级质谱条件的确定

根据聚合物的结构特点，不同聚合度的化合物具有相同的碎片组成结构。经化合物结构解析，OPEOs化合物中有典型的结构碎片 $C_{18}H_{29}O_2$ ，如图3所示， m/z 为277.2，因此，提取 m/z 277.2 为子离子，选择母离子扫描模式，得到如图4所示结果，与推测结果完全一致，得到了OPEOs系列化合物的母离子信息。同样方式，NPEOs的典型结构碎片为 $C_{19}H_{31}O_2$ ，如图5所示， m/z 为291.2，提取291.2 为子离子，选择母离子扫描模式，得到如图6所示结果，与推测结构完全一致，得到了NPEOs同系物的母离子信息。根据此规律，优化得到OPEOs和NPEOs的系列化合物的母离子、子离子、去簇电压和碰撞能量的二级质谱条件，如表2所示。

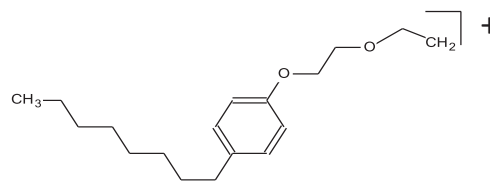


图3. OPEOs碎片 $C_{18}H_{29}O_2$ 结构式， m/z 277.2

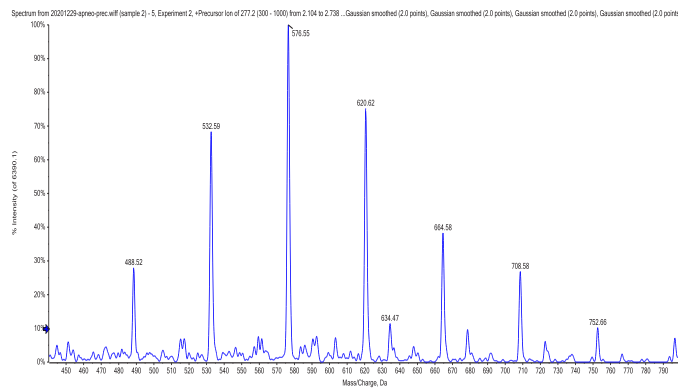


图4. OPEOs化合物母离子扫描结果图，提取子离子 m/z 277.2

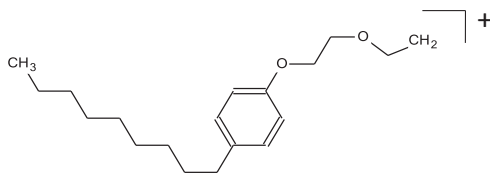


图5. NPEOs碎片 $C_{19}H_{31}O_2$ 结构式， m/z 291.2

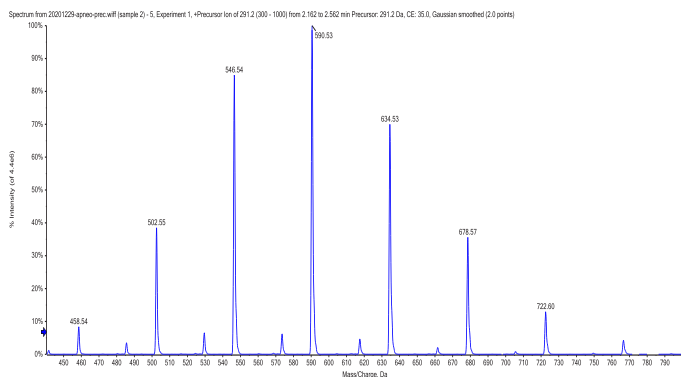


图6. NPEOs化合物母离子扫描结果图，提取子离子m/z 291.2

3.2. OPEOs和NPEOs化合物的提取离子流图，如图7所示，OPEOs和NPEOs有很好的峰形，同系物中不同的聚合程度有保留时间的差异。

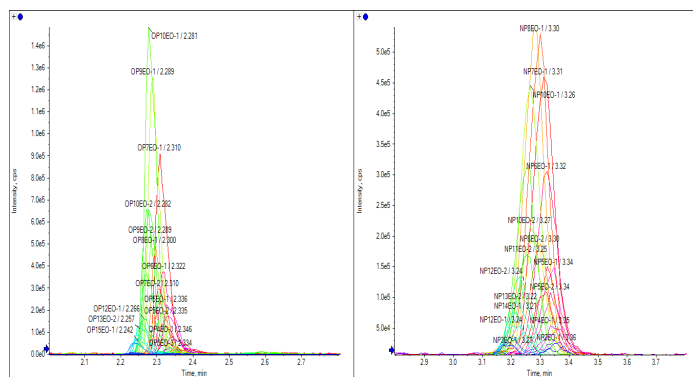


图7. OPEOs和NPEOs的提取离子流图

3.3. 方法线性

该方法中，OPEOs和NPEOs的线性关系良好，相关系数R均大于0.995，保证了不同浓度样品的定量准确性。

3.5. 试剂样本前处理回收率和重复性

称取1.0g的试样，采用超声萃取的前处理方式，分别添加三个浓度水平，每水平6个平行样，按照仪器条件进行测定。结果表明，不同基质分析方法的回收率为84-112%，相对标准偏差RSD为1.3-4.3%，说明该方法通用性强，完全可以满足日常水性涂料和纺织品中的OPEOs和NPEOs检测的要求。

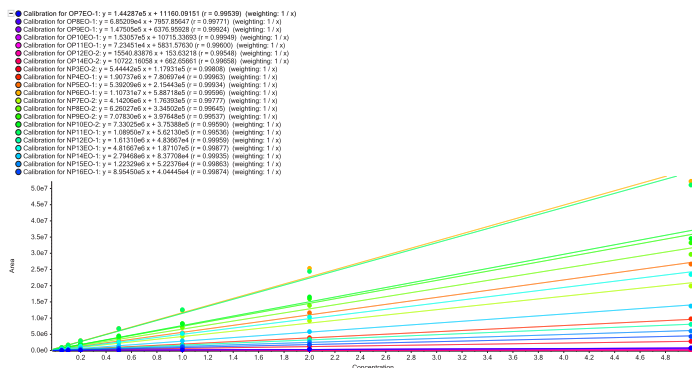


图8. OPEOs和NPEOs的线性结果图

3.6. 实际样品的测定

采用本方法对市场采购的涂料和纺织品进行检测，结果如表3所示：

表3. 不同涂料和纺织品的检测结果

编号	样品名	OPEOs(mg/kg)	NPEOs(mg/kg)
1	高级环保乳胶漆	-	70.5
2	苯丙乳液	11.2	59.1
3	PU制品	-	114.3
4	天然纤维	-	95.9

4 结论

本文采用SCIEX液相色谱串联三重四极杆质谱系统，建立了涂料和纺织品中的烷基聚氧乙烯醚(LC-MS/MS)检测方法；一针进样，7分钟完成了辛基酚聚氧乙烯醚(OPEOs)和壬基酚聚氧乙烯醚(NPEOs)的测定；本实验验证了实际样品在三个浓度范围的添加回收率，结果均在84-112%，相对标准偏差为1.3-4.3%。该方法快速、准确、全面的完成了涂料和纺织品中的烷基聚氧乙烯醚的测定。

SCIEX液相色谱串联质谱系统优良的仪器性能，保证了实验的高灵敏度、高稳定性和数据的高准确性。

参考文献

- [1] GB/T 31414-2015 水性涂料 表面活性剂的测定 烷基酚聚氧乙烯醚[S].北京: 中国标准出版社, 2015.
- [2] 王爱霞, 陈妍, 黄银波, 等. 内墙涂料中烷基酚聚氧乙烯醚的高效液相色谱-质谱测定[J].分析测试学报,2015,34(5): 564-569.
- [3] 温裕云, 欧延, 洪小燕, 等. 皮革及纺织品中烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚的液相色谱-质谱测定 [J].分析测试学报,2010,29(2):189-193.

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息, 请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标, 也包括相关的标识、标志的所有权, 归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2021 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-12869-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7200
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州分公司
广州市天河区珠江西路15号
珠江城1907室
电话: 020-8510-0200
传真: 020-3876-0835
官方微信: [SCIEX-China](#)