

文章编号 :0253-9721(2007)02-0044-04

HPLC 法测定纺织品中 AP 和 APEO

张伟亚,李丽霞,王成云,刘彩明,樊秀荣,唐莉纯

(深圳出入境检验检疫局,广东 深圳 518045)

摘 要 为了打破欧盟的技术壁垒,保障我国纺织品的顺利出口,建立了一个可同时测定纺织品中残留烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚的高效液相色谱测定方法。该方法以甲醇为提取溶剂,采用索氏抽提法提取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,采用高效液相色谱法进行测定,并对色谱条件和前处理条件进行了优化。该方法的检测限($S/N=5$)分别为 0.010 mg/L (OP)、 0.020 mg/L (NP, OPEO)和 0.050 mg/L (NPEO),回收率为 $96.82\% \sim 103.39\%$,精密度实验的相对标准偏差为 $1.04\% \sim 5.48\%$ 。结果表明,采用该方法对部分出口欧盟的纺织品进行检验,可满足检测工作的需要。

关键词 纺织品;烷基酚;烷基酚聚氧乙烯醚;高效液相色谱法

中图分类号:O658;TS101.914 文献标识码:A

Determination of alkylphenol (AP) and alkylphenol polyethoxylates (APEO) in textiles by HPLC

ZHANG Weiya, LI Lixia, WANG Chengyun, LIU Cai ming, FAN Xiurong, TANG Lichun

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

Abstract In order to break down the technological barrier set by the European Union and to ensure the export of textile products, a simple and rapid HPLC method was described for the simultaneous determination of the residues of AP and APEO in textiles. The residues of octylphenol (OP), nonylphenol (NP), octylphenol polyethoxylates (OPEO) and nonylphenol polyethoxylates (NPEO) in the samples were extracted with methanol by Soxhlet extraction. The chromatographic separation conditions and the pretreatment conditions were optimized. The detection limit was 0.010 mg/L for OP, 0.020 mg/L for NP and OPEO, and 0.050 mg/L for NPEO at $S/N=5$. The recovery ranged from 96.82% to 103.39% while the *RSD* was ranging from 1.04% to 5.48% . This method is applied in the analysis of some textiles exported to the European Union and the results demonstrate that this method can fully satisfy the demand of the analysis of textiles for export.

Key words textiles; AP; APEO; HPLC

烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)的生物降解缓慢,其降解产物为含有较少乙氧基(EO)的APEO和烷基酚(AP),这些降解产物的毒性远远高于其母系化合物,尤其是壬基酚(NP)可以和雌性激素受体结合,扰乱生物内分泌系统,是一种内分泌干扰物。APEO广泛应用于纺织工业中,而其中大部分又通过各种途径进入水环境中。因此,一些著名的成衣连锁店将辛基酚聚氧乙烯醚(OPEO)及壬基酚聚氧乙烯醚

(NPEO)等APEO类物质列入强制性禁用范围,一些国家也纷纷制定法规限制APEO的生产和使用^[1],欧盟第2003/53/EC号指令规定纺织品中NP和NPEO含量均不能高于0.1%。这些措施的实施,严格限制了我国纺织品向欧盟的出口。为了有效地打破欧盟的技术壁垒和环保壁垒,建立一套准确、快速、简便地测定纺织品中APEO和AP残留量的方法具有十分重要的意义。

收稿日期:2006-05-10 修回日期:2006-10-20

基金项目:国家出入境检验检疫局科研项目(2005BI25)

作者简介:张伟亚(1973—),女,高级工程师,硕士。主要研究领域包括生态纺织品中有毒有害物质的化学分析等。E-mail: zhangwy@szciq.gov.cn。

目前普遍采用 HPLC 法、LC/MS 法和 GC/MS 法来测定 APEO 及其代谢产物^[2-5],国内外对环保领域、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,但对纺织品中残留的 AP 及 APEO 的检测方法的研究却少有报道。本文采用 HPLC 法测定了纺织品中残留的 AP 和 APEO,确定了方法的线性范围、检测限、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

Shimadzu LC-10Avp 高效液相色谱仪(岛津公司),配 LC-10ADvp 四元泵、RF-10AXL 荧光检测器、SIL-HTc 自动进样器和 LCSolution 工作站软件。

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[®] X100,特级纯)由 Scharlau 公司提供,4-壬基酚(纯度 technical)由 Dr. Ehrenstorfer 公司提供,壬基酚聚氧乙烯醚(商品名:Imbentir N63,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

色谱分析在 Shimadzu LC-10Avp 高效液相色谱仪上进行,采用 Diamonsil[™] C₁₈ 色谱柱(250 mm × 4.6 mm × 5 μm)(Dikma 公司),柱箱温度为 35 °C,流速为 1.0 mL/min,进样体积为 10 μL,流动相 V(水):V(甲醇):V(乙腈)=13:81:6,荧光检测激发波长为 230 nm,发射波长为 296 nm。

1.3 标准溶液的配制

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

1.4 样品处理

取 5~10 g 纺织品样品,将其剪成约 5 mm × 5 mm 大小,混合均匀后称取 1.0 g 样品,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 色谱条件的确定

以 OP、OPEO、NP、NPEO 的混合标准溶液(OP 的质量浓度为 0.25 mg/L,其它均为 0.5 mg/L),采用不同的流动相和分析条件进行测定,结果表明,当流动相为纯甲醇时,只出现 2 组色谱峰,第 1 组色谱峰是 OP 和 OPEO 产生的,第 2 组色谱峰则对应于 NP 和 NPEO,且这 2 组色谱峰也未能完全分离。当流动相 V(水):V(甲醇)=10:90 时,分离效果有所改善,OP 与 OPEO 之间基本能完全分离,但 NP 与 NPEO 之间未能完全分离。当流动相 V(水):V(甲醇)=15:85 时,各色谱峰能完全分离,但 NPEO 的色谱峰峰形较差。在流动相中加入一定量的乙腈可以进一步改善分离效果,分别选用 V(水):V(甲醇):V(乙腈)=10:86:4、15:81:4、15:75:10、13:81:6、13:82:5、14:81:5 的溶液作为流动相,研究其分离效果。结果表明,当流动相 V(水):V(甲醇):V(乙腈)=13:81:6 时,各色谱峰峰形尖锐,分离效果也比较好,如图 1 所示。因此,确定流动相为 V(水):V(甲醇):V(乙腈)=13:81:6。

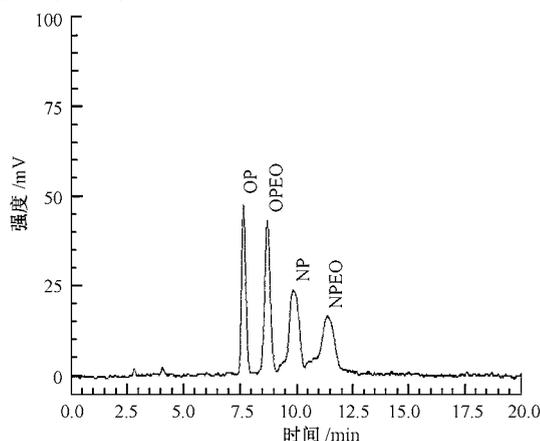


图1 标样的液相色谱图

Fig.1 HPLC chromatogram of standards

2.2 前处理条件的优化

2.2.1 提取方式的选择

用于提取固体中待测成分的方法主要有:超声萃取法、索氏抽提法、微波辅助萃取法。本文采用这 3 种提取方法分别对蚕丝中的 NPEO 进行提取,并比较其提取效果。

超声萃取时,先用 30 mL 甲醇超声波处理 30 min,吸取上层清液后,接着用 20 mL 甲醇超声波

再处理 20 min, 吸取上层清液后, 再用 20 mL 甲醇超声波处理 10 min, 合并上层清液。结果测得蚕丝中 NPEO 的含量分别为 3 194.93、3 682.13、3 816.95 mg/kg。

为了确定合适的索氏抽提时间, 以甲醇为提取溶剂分别提取蚕丝中的 NPEO 1.3、5、10 h, 观察其萃取效果。测得蚕丝中 NPEO 的含量分别为 4 507.27、4 772.29、5 496.15、5 411.13 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。

微波辅助萃取法的萃取效率主要取决于所使用的萃取溶剂, 以甲醇为萃取溶剂, 萃取温度设定为比溶剂沸点温度高 20 °C, 微波萃取时间选择为 30 min, 此时测得蚕丝中 NPEO 的含量为 5 142.79 mg/kg。

由此可知, 采用甲醇为溶剂时, 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, 本文选择索氏抽提法来进行萃取。

2.2.2 提取溶剂的选择

为了比较不同萃取溶剂的萃取效果, 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, 对蚕丝、棉、涤纶、羊毛、羊毛/锦纶/棉的经编混纺布这 5 种常见纺织品中的 AP 和 APEO 进行萃取, 实验结果见表 1。可以看出, 除羊毛中检出 NP 外, 其余 4 种纺织品均检出不同含量的 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, 本文选定甲醇为提取溶剂。

表 2 方法的线性关系和检测限

Tab.2 Linearity and detect limit

组分	线性范围/(mg·L ⁻¹)	线性方程	相关系数	检测限/(mg·L ⁻¹)
OP	0.025 ~ 5.0	$y = 2\,388.393\,9x + 23\,719.115\,5$	1.000 0	0.010
OPEO	0.05 ~ 10.0	$y = 1\,531.812\,1x + 10\,092.982\,1$	1.000 0	0.020
NP	0.05 ~ 10.0	$y = 1\,521.797\,1x + 26\,032.511\,8$	1.000 0	0.020
NPEO	0.05 ~ 10.0	$y = 1\,554.766\,1x + 17\,375.639\,5$	1.000 0	0.050

2.4 精密度实验

采用添加法对样品中 AP 和 APEO 进行重复性测定, 在不同的添加水平条件下测定方法的精密度, 结果如表 3 所示。实验结果表明, 方法的精密度较好, 其 RSD 值为 1.04% ~ 5.48%, 均不超过 6%。

2.5 回收率实验

采用添加法在待测样品中添加 3 个不同质量浓度水平的 OP、OPEO、NP 和 NPEO, 进行回收率测定。每个水平单独测定 9 次。结果表明, 其回收率为

表 1 不同溶剂萃取实验结果

Tab.1 Extraction effect of different solvents mg/kg

溶剂	蚕丝 (NPEO)	棉 (NPEO)	涤纶 (NPEO)	羊毛 (NP)	羊毛/锦 纶/棉 (NPEO)
叔丁基甲醚	318.16	9.89	0.25	0.04	96.69
正己烷	68.34	13.21	3.42	0.78	90.10
石油醚/三氯甲烷	214.54	239.19	2.49	0.49	271.73
二氯甲烷	707.58	285.82	0.27	0.57	387.84
异丙醇	2 222.25	305.68	1.22	1.30	151.60
甲醇	5 501.09	318.46	3.56	1.71	790.94

为了比较不同醇类的提取效率, 分别选择甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇作为提取溶剂, 采用索氏抽提法提取蚕丝中的 NPEO, 测得蚕丝中 NPEO 的含量分别为 5 501.09、4 858.14、4 741.71、2 222.25 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。

2.3 线性关系和检测限

在本文确定的实验条件下, OP 和 OPEO、NP 和 NPEO 分别在 0.025 ~ 5.0 mg/L 及 0.05 ~ 10.0 mg/L 范围内与响应值有很好的线性关系, 各化合物的线性范围、线性方程及其相关系数见表 2。采用标准溶液检测限($S/N=5$)作为方法的检测限, 结果也列于表 2 中。

96.82% ~ 103.39%。

2.6 实际样品的测试

采用本文确定的实验方法对出口欧盟的纺织品样品进行了测试, 测试结果见表 4。从表 4 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 2 为蚕丝织物甲醇萃取溶液的 HPLC 图, 可以看出, 该样品中残留有 NPEO。

表 3 精密度实验

Tab.3 Precision experiment

组分	加入值/ μg	测定值/ μg							σ_{n-1}	RSD/ %
		第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	第 7 次		
OP	0.495 4	0.481 9	0.459 2	0.487 2	0.493 7	0.512 5	0.498 3	0.484 6	0.016 4	3.36
	4.953 6	4.690 2	4.960 0	4.895 8	4.820 2	5.085 3	4.951 3	4.780 2	0.131 3	2.69
	24.768 0	23.824 6	23.890 5	23.535 2	23.926 1	23.655 5	23.022 6	23.093 1	0.371 9	1.58
OPEO	0.998 4	1.074 3	0.942 1	1.055 4	1.002 3	0.939 1	0.956 7	1.021 6	0.054 8	5.48
	9.984 0	9.522 2	9.897 6	9.468 2	9.336 3	9.491 9	9.615 9	9.741 7	0.187 6	1.96
	49.920 0	48.988 8	48.014 3	47.898 6	48.419 4	47.153 7	47.711 6	47.083 6	0.674 2	1.41
NP	1.006 7	0.985 2	1.020 9	0.946 2	0.969 5	1.018 2	0.943 9	0.947 3	0.033 3	3.42
	10.067 0	7.992 7	8.170 6	7.813 3	7.859 7	8.207 5	8.127 1	8.352 4	0.194 9	2.41
	50.336 0	49.139 9	47.986 3	48.982 5	48.472 3	47.683 1	48.780 4	47.548 4	0.637 8	1.32
NPEO	1.003 6	1.025 6	0.955 7	1.051 8	0.982 2	0.943 3	0.977 6	1.039 2	0.042 4	4.25
	10.036 0	10.538 1	10.873 8	10.184 5	10.313 2	10.605 3	10.979 3	11.185 1	0.362 2	3.40
	50.180 0	52.667 6	52.251 4	51.447 5	51.026 1	51.860 7	51.604 3	51.998 7	0.540 3	1.04

表 4 样品测定结果

Tab.4 Results of real samples

样品	mg/ kg	
	NP	NPEO
白色蚕丝织物		2 763
绿色蚕丝织物		674
涤棉织物		32.3
红色涤纶织物		381
亚麻/棉混纺织物		1 837
印花棉织物		249
羊毛/锦纶/棉混纺织物		783
羊毛织物	1.67	
棉/氨纶织物		311.8

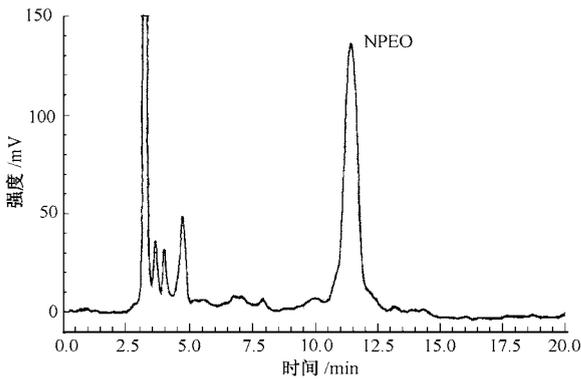


图 2 蚕丝织物的 HPLC 图

Fig.2 HPLC chromatogram of silk sample

3 结 语

本文采用 HPLC 法测定纺织品中残留的辛基

酚、壬基酚、辛基酚聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚，该方法简便、准确、灵敏度高，可满足纺织品中残留 AP 和 APEO 的检验要求，对保障我国纺织品顺利出口欧盟具有重要意义。 FZXB

参考文献：

[1] 周文苑,王军. 烷基酚聚氧乙烯醚的毒性和法规现状[J]. 日用化学品科学, 1998(4) : 20 - 23 .

[2] Taizo Tsuda, Kunio Suga, Emiko Kaneda, et al. Determination of 4-nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate, nonyl phenol diethoxylate and other alkyl phenols in fish and shellfish by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. J Chromatogr B, 2000, 746 : 305 - 309 .

[3] Susana Gonzalez, Mira Petrovic, Damia Barcelo. Simultaneous extraction and fate of linear alkylbenzene sulfonates, coconut diethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in wastewater treatment plants, receiving coastal waters and sediments in the Catalonian area (NE Spain) [J]. J Chromatogr A, 2004, 1052 : 111 - 120 .

[4] Koichi Inoue, Migaku Kawaguchi, Fumio Okada, et al. Measurement of 4-nonyl phenol and 4-tert-octylphenol in human urine by column-switching liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Anal Chimica Acta, 2003, 486 : 41 - 50 .

[5] 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 .