

LC-MS/MS 法测定纺织品中表面活性剂 烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚

参考标准：《GB/T 23322-2018》

1 前言

烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚由于良好的渗透、乳化、增溶和洗涤作用，这类表面活性剂常被用于纺织、皮革、造纸、农药等领域，但缺点是不易降解并且会扰乱人体正常激素水平。国家标准 GB/T 13171-2009《洗衣粉》中规定了有磷型和无磷型的洗衣粉中均不得检出烷基酚聚氧乙烯醚。根据《GB/T 23322-2018 纺织品 表面活性剂的测定 烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚》，烷基酚（AP）包括辛基酚（OP）和壬基酚（NP），APnEO 中包括壬基酚聚氧乙烯醚（NPnEO）辛基酚聚氧乙烯醚（OPnEO）。本文根据该标准，建立了使用谱育科技的超高效液相色谱—三重四极杆串联质谱仪测定纺织品中烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚快速且高灵敏度的检测方法。

2. 实验部分

2.1 标准品、试剂和设备：

标准品：烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚标准品均购自上海安谱，于-20℃冰箱保存。试剂：乙酸铵、甲醇和甲酸均为色谱级。

仪器：ULC 510 超高效液相色谱仪（具体配有二元超高压输液泵、超高压自动进样器、柱温箱）、EXPEC 5210 三重四极杆串联质谱仪。



2.2 液相和质谱条件

2.2.1 APnEO

LC 条件	流动相	甲醇 (A) 和含 0.1%甲酸的 10mM 乙酸铵水溶液 (B), 梯度洗脱		
	流速	0.3 mL/min		
	色谱柱	ACQUITY UPLC BEH-C18 (2.1 x 100mm, 1.7 μ m)		
	进样量	5 μ L		
	运行时间	8min		
	梯度方法	Time (min)	A (%)	B (%)
		0	30	70
	1	80	20	
	5.5	95	5	
	6	95	5	
	6.1	30	70	
	8	30	70	
MS 条件	运行模式	ESI 正离子模式		
	雾化气流量	2L/min		
	去溶剂气流量	4.6L/min		
	反吹气流量	1.5L/min		
	去溶剂气温度	450 $^{\circ}$ C		
	碰撞气流量	0.55mL/min (5.8e-3Torr)		
	毛细管高压	4.8kV		

监测模式为多反应监测(MRM), 各化合物监测离子对、碰撞电压(CE)等参数见下表。为提高检测灵敏度, 根据保留时间分段监测各化合物。

离子源 ESI

基本信息
方法名称 APnED
修改原因

LC MS

开碰撞气 MCA模式 智能MEM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段信	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	4.75	ESI+	MEM
2	4.75	8	ESI+	MEM

使用调谐电压 扫描间隔 0.005 s 数据类型 连续图 跨度 0 循环时间 0.76

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间(s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
1 OP2E0	312.2	183.5	0.04	50	12	Unit-Unit
2 OP2E0	312.2	113.3	0.04	50	16	Unit-Unit
3 OP3E0	356	227.3	0.04	50	8	Unit-Unit
4 OP3E0	356	165	0.04	50	12	Unit-Unit
5 OP4E0	400.5	383.5	0.03	50	8	Unit-Unit
6 OP4E0	400.5	271.5	0.03	50	12	Unit-Unit
7 OP5E0	444.6	427.5	0.01	50	24	Unit-Unit

离子源 ESI

基本信息
方法名称 APnED
修改原因

LC MS

开碰撞气 MCA模式 智能MEM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段信	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	4.75	ESI+	MEM
2	4.75	8	ESI+	MEM

使用调谐电压 扫描间隔 0.005 s 数据类型 连续图 跨度 0 循环时间 0.76

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间(s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
8 OP6E0	444.6	315.4	0.01	50	28	Unit-Unit
9 OP6E0	488.6	471.4	0.01	50	13	Unit-Unit
10 OP6E0	488.6	359.4	0.01	50	16	Unit-Unit
11 OP7E0	532.5	515.6	0.01	50	29	Unit-Unit
12 OP7E0	532.5	133.4	0.01	50	41	Unit-Unit
13 OP8E0	576.6	559.5	0.01	50	15	Unit-Unit
14 OP8E0	576.6	447.4	0.01	50	18	Unit-Unit
15 OP9E0	620.7	603.4	0.01	50	30	Unit-Unit
16 OP9E0	620.7	277.2	0.01	50	44	Unit-Unit
17 OP10E0	664.6	647.5	0.01	50	31	Unit-Unit
18 OP10E0	664.6	277.2	0.01	50	45	Unit-Unit
19 OP11E0	708.7	691.5	0.01	50	33	Unit-Unit
20 OP11E0	708.7	277.2	0.01	50	48	Unit-Unit
21 OP12E0	752.8	735.6	0.01	50	34	Unit-Unit
22 OP12E0	752.8	277.2	0.01	50	60	Unit-Unit
23 OP13E0	796.8	779.6	0.01	50	33	Unit-Unit
24 OP13E0	796.8	277.2	0.01	50	50	Unit-Unit
25 OP14E0	840.8	823.6	0.01	50	33	Unit-Unit
26 OP14E0	840.8	277.2	0.01	50	48	Unit-Unit
27 OP15E0	884.8	867.6	0.01	50	34	Unit-Unit
28 OP15E0	884.8	277.2	0.01	50	50	Unit-Unit
29 OP16E0	929	911.7	0.01	50	33	Unit-Unit
30 OP16E0	929	277.2	0.01	50	50	Unit-Unit

离子源 ESI

基本信息
方法名称 APnED
修改原因

LC MS

开碰撞气 MCA模式 智能MEM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段信	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	4.75	ESI+	MEM
2	4.75	8	ESI+	MEM

使用调谐电压 扫描间隔 0.005 s 数据类型 连续图 跨度 0 循环时间 0.75

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间(s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
1 NP2E0	326.3	183	0.04	50	8	Unit-Unit
2 NP2E0	326.3	127.3	0.04	50	10	Unit-Unit
3 NP3E0	370.3	353.3	0.04	50	4	Unit-Unit

离子源 ESI

基本信息
方法名称 APnED
修改原因

LC MS

开碰撞气 MCA模式 智能MEM 添加片段 插入片段 删除片段

方法片段信	开始时间(min)	结束时间(min)	离子化模式	扫描模式
1	0	4.75	ESI+	MEM
2	4.75	8	ESI+	MEM

使用调谐电压 扫描间隔 0.005 s 数据类型 连续图 跨度 0 循环时间 0.75

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间(s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
4 NP3E0	370.3	227.1	0.04	50	9	Unit-Unit
5 NP4E0	414.4	397.4	0.015	50	15	Unit-Unit
6 NP4E0	414.4	271.6	0.015	50	22	Unit-Unit
7 NP5E0	458.5	441.3	0.015	50	19	Unit-Unit
8 NP5E0	458.5	315.4	0.015	50	25	Unit-Unit
9 NP6E0	502.5	485.6	0.015	50	20	Unit-Unit
10 NP6E0	502.5	359.4	0.015	50	25	Unit-Unit
11 NP7E0	546.5	529.5	0.015	50	24	Unit-Unit
12 NP7E0	546.5	291.5	0.015	50	32	Unit-Unit
13 NP8E0	590.6	573.5	0.015	50	25	Unit-Unit
14 NP8E0	590.6	291.5	0.015	50	35	Unit-Unit
15 NP9E0	634.8	617.6	0.015	50	25	Unit-Unit
16 NP9E0	634.8	291.5	0.015	50	35	Unit-Unit
17 NP10E0	678.5	661.5	0.015	50	27	Unit-Unit
18 NP10E0	678.5	291.5	0.015	50	39	Unit-Unit
19 NP11E0	722.6	705.7	0.015	50	28	Unit-Unit
20 NP11E0	722.6	291.5	0.015	50	40	Unit-Unit
21 NP12E0	766.9	335.3	0.015	50	34	Unit-Unit
22 NP12E0	766.9	291.5	0.015	50	42	Unit-Unit
23 NP13E0	810.8	793.4	0.015	50	30	Unit-Unit
24 NP13E0	810.8	291.5	0.015	50	45	Unit-Unit
25 NP14E0	854.8	837.5	0.015	50	32	Unit-Unit
26 NP14E0	854.8	291.5	0.015	50	47	Unit-Unit

2.2.2 AP

LC 条件	流动相	甲醇 (A) 和超纯水, 梯度洗脱																				
	流速	0.3 mL/min																				
	色谱柱	ACQUITY UPLC BEH-C18 (2.1 x 100mm, 1.7 μ m)																				
	进样量	部分环进样, 5 μ L																				
	运行时间	8min																				
	梯度方法	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Time (min)</th> <th>A (%)</th> <th>B (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>30</td> <td>70</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>80</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>5.5</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>6.1</td> <td>30</td> <td>70</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>30</td> <td>70</td> </tr> </tbody> </table>	Time (min)	A (%)	B (%)	0	30	70	1	80	20	5.5	95	5	6	95	5	6.1	30	70	8	30
Time (min)	A (%)	B (%)																				
0	30	70																				
1	80	20																				
5.5	95	5																				
6	95	5																				
6.1	30	70																				
8	30	70																				
MS 条件	运行模式	ESI 负离子模式																				
	雾化气流量	1.5L/min																				
	去溶剂气流量	4.5L/min																				
	反吹气流量	1.5L/min																				
	去溶剂气温度	450 $^{\circ}$ C																				
	碰撞气流量	0.55mL/min (5.8e-3Torr)																				
	毛细管高压	4.8kV																				

监测模式为多反应监测(MRM), 各化合物监测离子对、碰撞电压(CE)等参数见下表。为提高检测灵敏度, 根据保留时间分段监测各化合物。

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间(s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
1 OF	205.2	132.9	0.3	50	28	Unit-Unit
2 OF	205.2	93	0.3	50	48	Unit-Unit

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间(s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
1 NP	219.2	132.9	0.3	50	28	Unit-Unit
2 NP	219.2	146.9	0.3	50	22	Unit-Unit

2.3 样品前处理

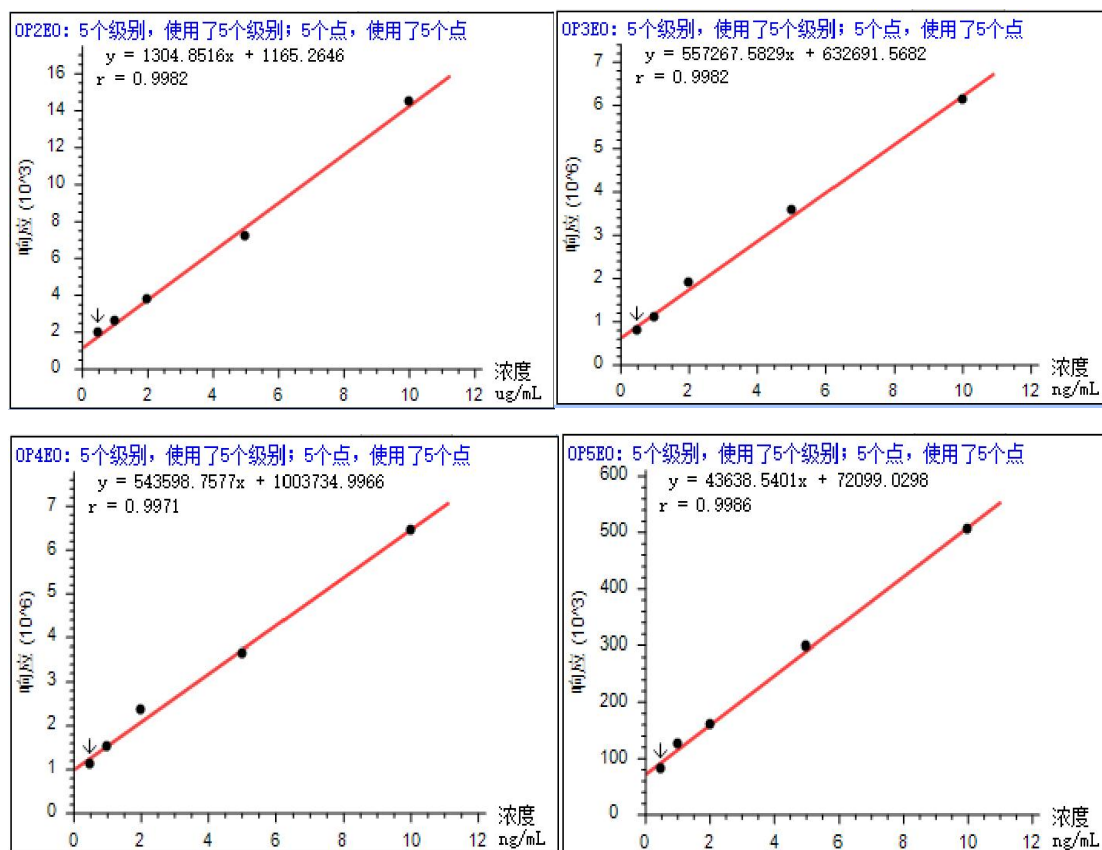
参照《GB/T 23322-2018 纺织品 表面活性剂的测定 烷基酚和烷基酚聚氧乙

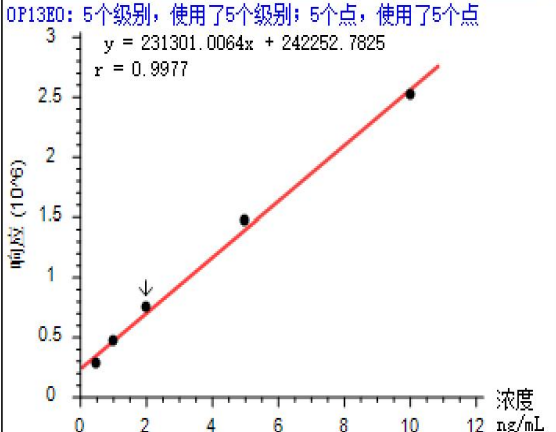
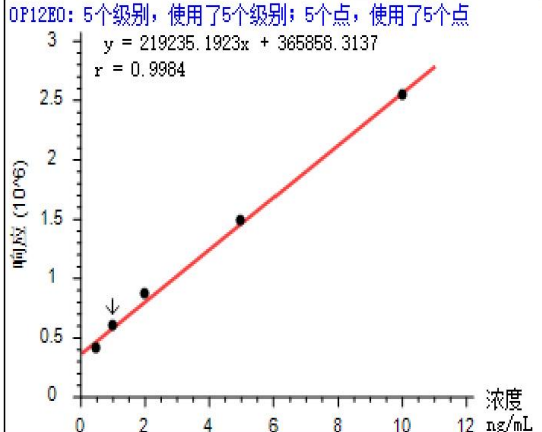
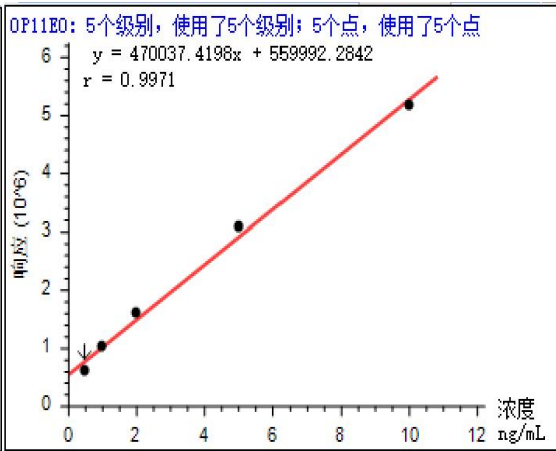
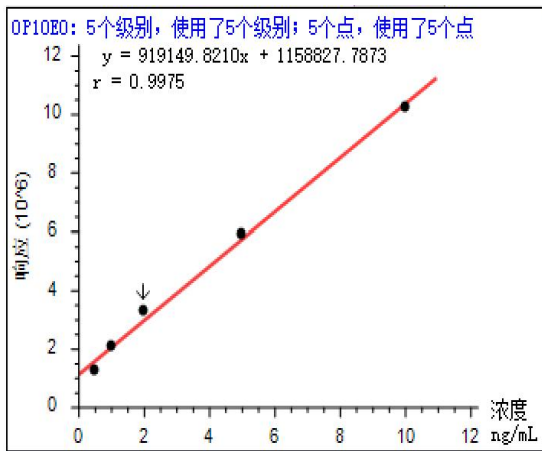
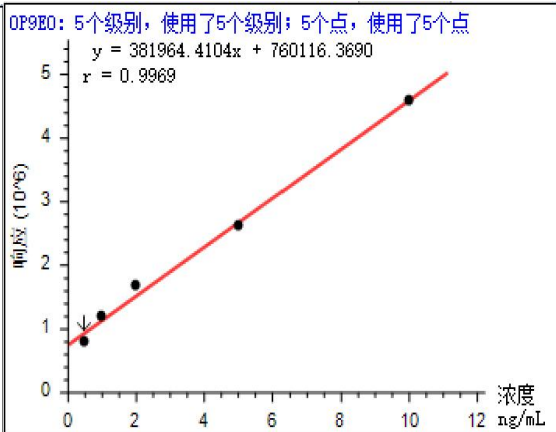
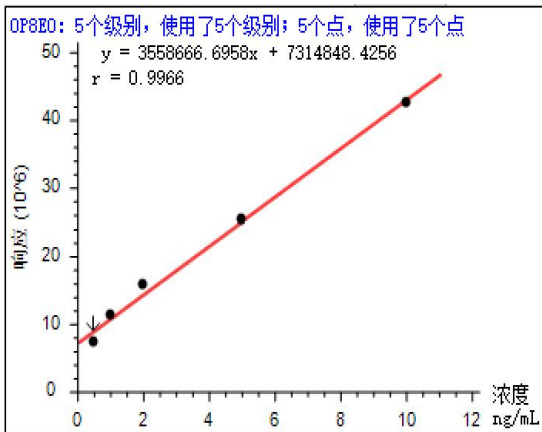
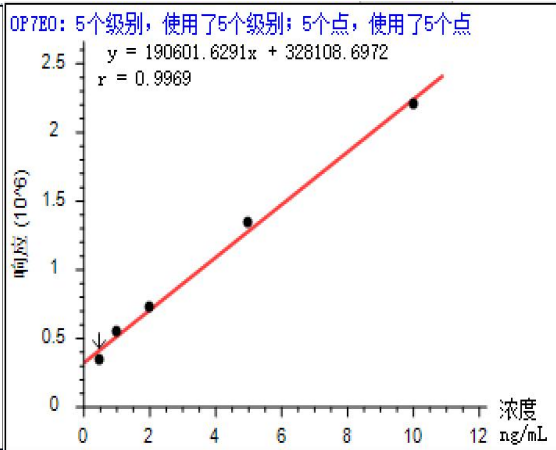
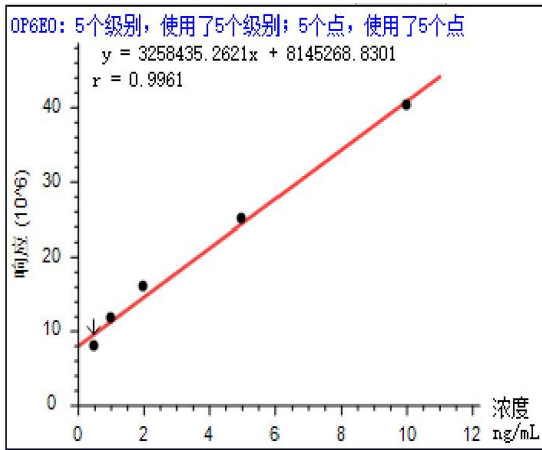
3. 结果

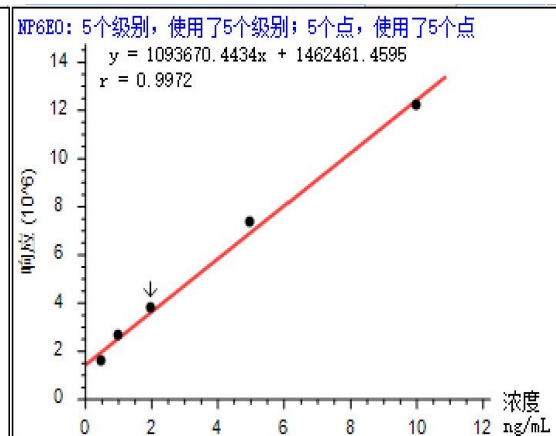
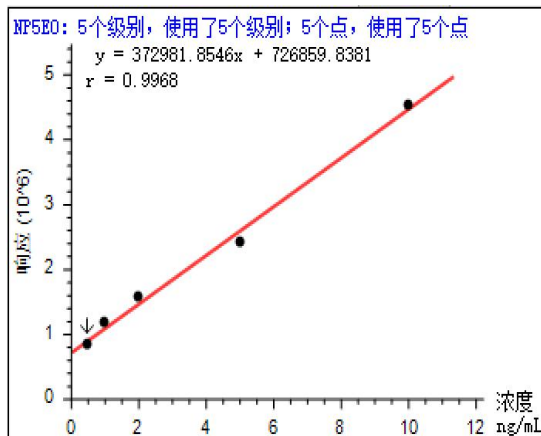
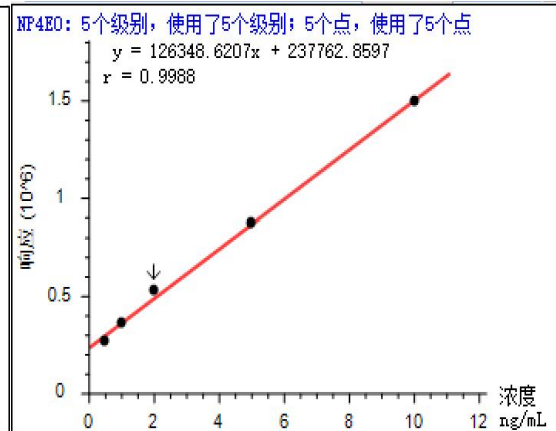
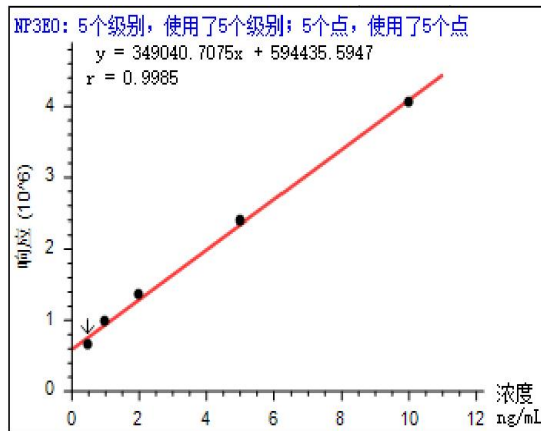
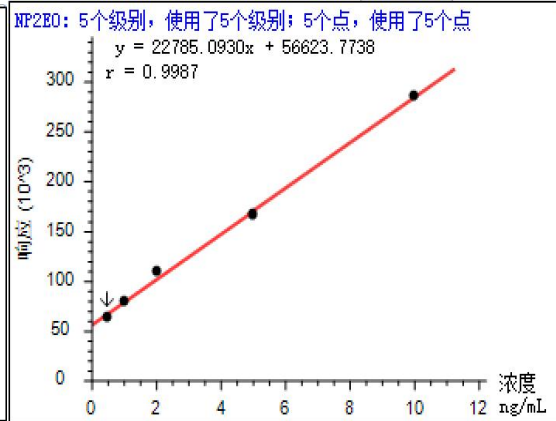
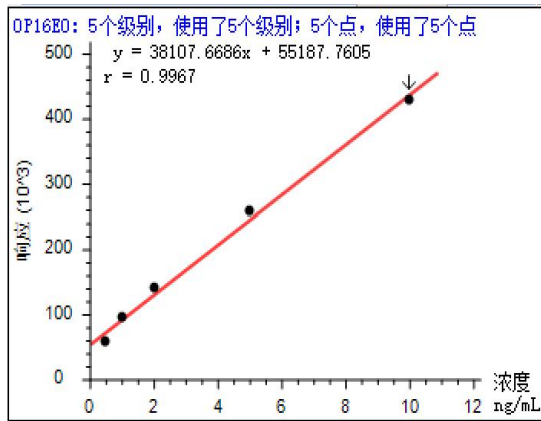
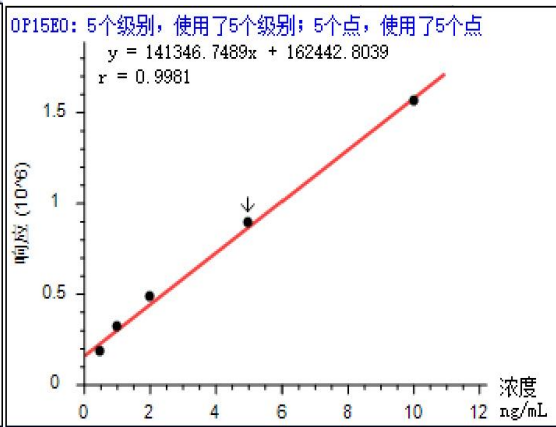
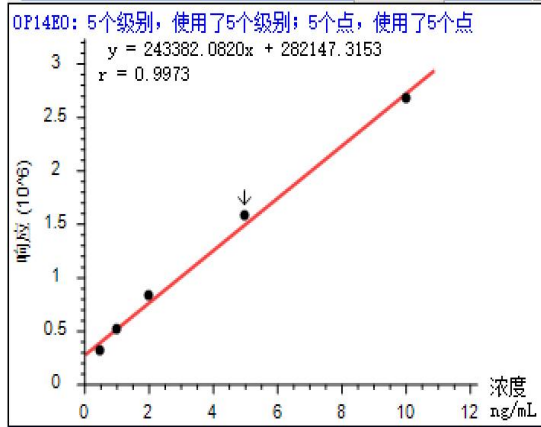
3.1 线性和检出限

3.1.1 APnEO

将浓度分别为 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液分别进样分析，以各目标物的定量离子色谱峰面积为纵坐标(Y)，目标物标准溶液的质量浓度(X)为横坐标，采用外标法拟合后的标准曲线如图 1 所示。标准曲线最低点的定量离子色谱图如图 2 所示，配置 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液进样，按照 S/N=10 和 S/N=3 计算定量限和检出限，结果如表 1 所示，本实验的最低检出限完全符合《GB/T 23322-2018 纺织品 表面活性剂的测定 烷基酚和烷基酚聚氧乙







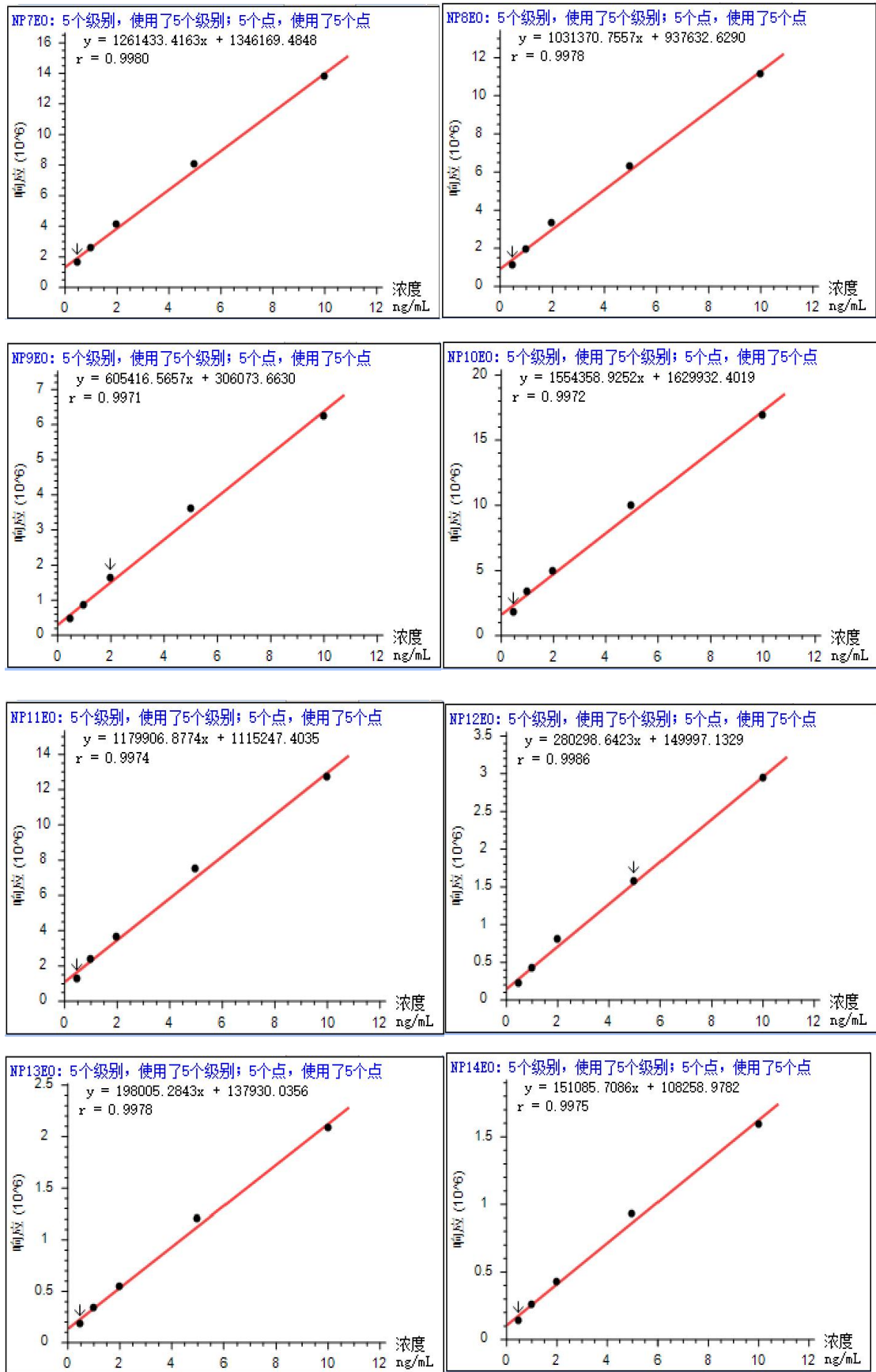


图 1 APnEO 线性范围

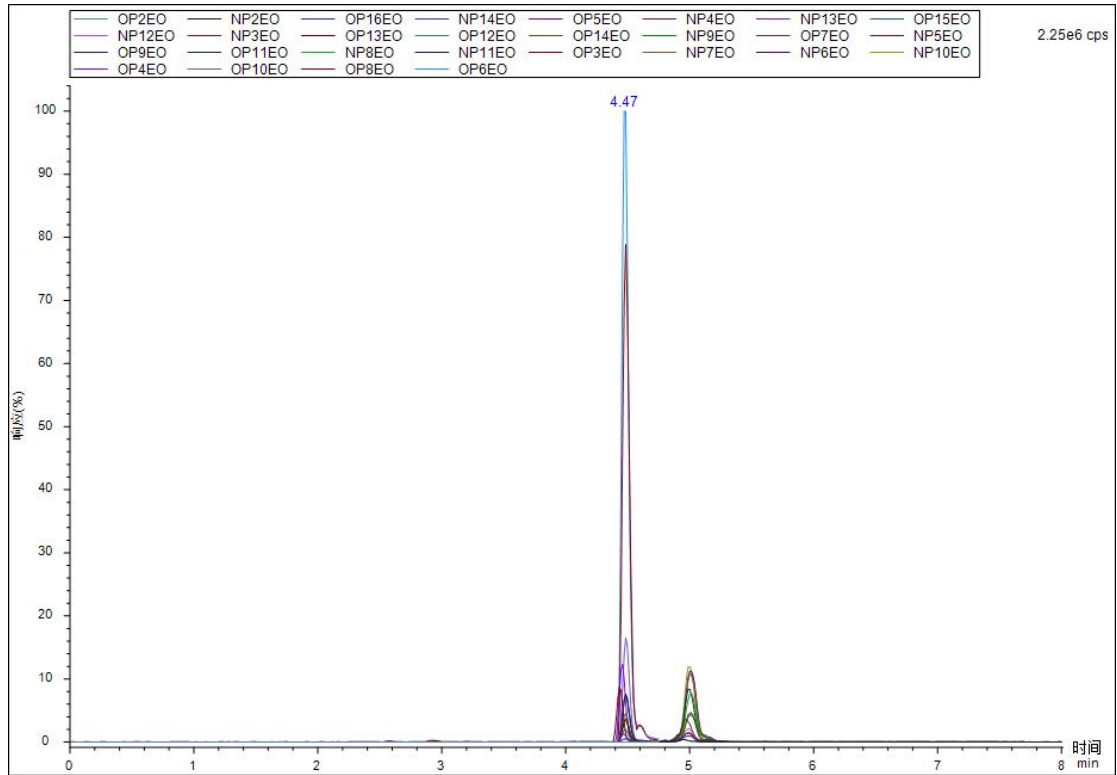


图 2 APnEO 的 TIC 图 (0.5µg/mL)

表 1 APnEO 检出限和定量限

名称	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)
OP2EO	0.140	0.42
OP3EO	0.010	0.03
OP4EO	0.006	0.02
OP5EO	0.010	0.03
OP6EO	0.002	0.01
OP7EO	0.006	0.02
OP8EO	0.002	0.01
OP9EO	0.002	0.01
OP10EO	0.002	0.01
OP11EO	0.002	0.01
OP12EO	0.010	0.03
OP13EO	0.005	0.01
OP14EO	0.003	0.01
OP15EO	0.002	0.01
OP16EO	0.020	0.05
NP2EO	0.160	0.45
NP3EO	0.018	0.05
NP4EO	0.050	0.16
NP5EO	0.012	0.04
NP6EO	0.007	0.02
NP7EO	0.005	0.02

NP8EO	0.020	0.03
NP9EO	0.007	0.02
NP10EO	0.007	0.02
NP11EO	0.005	0.01
NP12EO	0.015	0.05
NP13EO	0.015	0.04
NP14EO	0.020	0.05

3.1.1 AP

将浓度分别为 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1 $\mu\text{g/mL}$ 、2 $\mu\text{g/mL}$ 、5 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液分别进样分析，以各目标物的定量离子色谱峰面积为纵坐标(Y)，目标物标准溶液的质量浓度(X)为横坐标，采用外标法拟合后的标准曲线如图 3 所示。标准曲线最低点的定量离子色谱图如图 4 所示，配置 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液进样，按照 S/N=10 和 S/N=3 计算定量限和检出限，结果如表 2 所示，本实验的最低检出限完全符合《GB/T 23322-2018 纺织品 表面活性剂的测定 烷基酚和烷基酚聚氧乙 烯醚》中的要求。

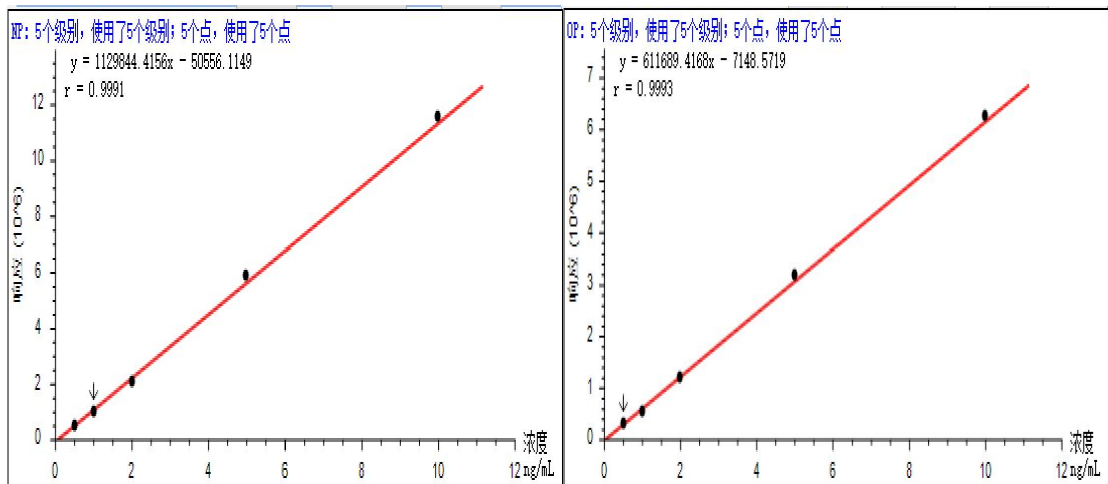


图 3 AP 线性范围

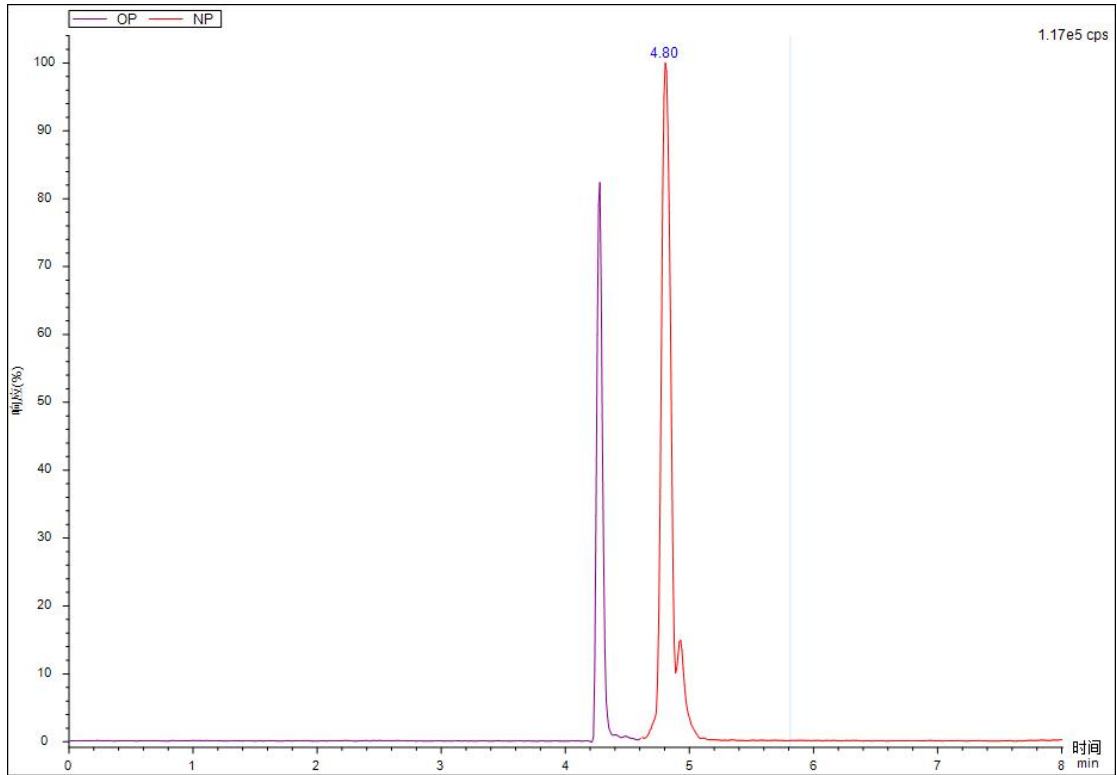


图 2 AP 的 TIC 图 (0.5µg/mL)

表 1 APEO 检出限和定量限

名称	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)
NP	0.04	0.1
OP	0.04	0.1

3.2 重复性

分别配置 0.5 µg/mL 的 APnEO 和 AP 对照品，分别连续进样 6 次，考察保留时间和峰面积的重复性，结果如下所示。

	样品信息				OP		NP		
	!	🔻	☑	数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1			☑	AP-0.5ppm-1	AP	4.28	313285.10	4.81	551599.40
2		🔻	☑	AP-0.5ppm-2	AP	4.29	290977.80	4.84	545207.60
3			☑	AP-0.5ppm-3	AP	4.32	299665.20	4.86	561758.40
4			☑	AP-0.5ppm-4	AP	4.32	321680.90	4.86	579873.30
5			☑	AP-0.5ppm-5	AP	4.32	329550.40	4.86	570116.10
6		🔻	☑	AP-0.5ppm-6	AP	4.28	316554.40	4.82	560453.90
Min						4.28	290977.80	4.81	545207.60
Max						4.32	329550.40	4.86	579873.30
AVG						4.30	311952.30	4.84	561501.40
SD						0.02	14270.24	0.02	12461.44
RSD						0.49	4.57	0.48	2.22
IDL						0.00	0.00	0.00	0.00

	样品信息				NP3EO		NP4EO		NP5EO		NP6EO	
	!	▼	数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
▶ 1		▼	APnEO-1	APnEO	4.96	517136.50	4.99	204563.10	5.01	694833.70	5.01	1686739.00
2		▼	APnEO-2	APnEO	4.98	528591.40	5.01	201997.60	5.01	669799.90	5.03	1607764.00
3		▼	APnEO-3	APnEO	4.96	456204.50	4.99	221240.50	5.00	717661.90	5.00	1713738.00
4		▼	APnEO-4	APnEO	5.04	548398.60	5.05	201712.30	5.08	751359.60	5.08	1790277.00
5		▼	APnEO-5	APnEO	4.94	525269.60	4.96	185271.40	4.98	695384.10	4.99	1688598.00
6		▼	APnEO-6	APnEO	5.10	461287.10	5.13	183839.30	5.15	761062.00	5.15	1736918.00
Min					4.94	456204.50	4.96	183839.30	4.98	669799.90	4.99	1607764.00
Max					5.10	548398.60	5.13	221240.50	5.15	761062.00	5.15	1790277.00
AVG					5.00	506147.90	5.02	199770.70	5.04	715016.90	5.04	1704006.00
SD					0.06	38162.96	0.06	13832.48	0.06	35455.09	0.06	60693.67
RSD					1.22	7.54	1.17	6.92	1.27	4.96	1.21	3.56
IDL					0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

	样品信息				NP7EO		NP8EO		NP9EO		NP10EO	
	!	▼	数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
▶ 1		▼	APnEO-1	APnEO	5.00	1543745.00	5.01	1128491.00	5.00	673358.40	5.00	1719243.00
2		▼	APnEO-2	APnEO	5.03	1566598.00	5.01	1165557.00	5.01	676567.90	5.01	1789312.00
3		▼	APnEO-3	APnEO	5.01	1576511.00	5.00	1223793.00	5.00	780621.60	5.00	1744702.00
4		▼	APnEO-4	APnEO	5.08	1573302.00	5.08	1266355.00	5.08	780988.10	5.06	1769598.00
5		▼	APnEO-5	APnEO	4.99	1568074.00	4.99	1194702.00	4.98	725735.80	4.98	1769198.00
6		▼	APnEO-6	APnEO	5.14	1578567.00	5.14	1249279.00	5.14	759805.90	5.14	1770786.00
Min					4.99	1543745.00	4.99	1128491.00	4.98	673358.40	4.98	1719243.00
Max					5.14	1578567.00	5.14	1266355.00	5.14	780988.10	5.14	1789312.00
AVG					5.04	1567799.00	5.04	1204696.00	5.03	732846.30	5.03	1760473.00
SD					0.06	12666.71	0.06	52140.37	0.06	49160.08	0.06	24682.12
RSD					1.12	0.81	1.14	4.33	1.21	6.71	1.18	1.40
IDL					0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

	样品信息				NP11EO		NP12EO		NP13EO		NP14EO	
	!	▼	数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
▶ 1		▼	APnEO-1	APnEO	5.00	1229529.00	4.99	295626.20	4.99	216703.50	4.99	156117.30
2		▼	APnEO-2	APnEO	5.00	1298979.00	5.00	289938.10	5.01	215976.20	4.99	151283.30
3		▼	APnEO-3	APnEO	5.00	1256881.00	4.99	304821.40	4.98	232408.30	4.98	166840.50
4		▼	APnEO-4	APnEO	5.06	1269838.00	5.08	334042.90	5.06	240490.50	5.05	168221.40
5		▼	APnEO-5	APnEO	4.98	1295649.00	4.96	292886.30	4.96	228276.20	4.95	153763.00
6		▼	APnEO-6	APnEO	5.13	1324675.00	5.14	309828.60	5.11	235973.80	5.11	163026.20
Min					4.98	1229529.00	4.96	289938.10	4.96	215976.20	4.95	151283.30
Max					5.13	1324675.00	5.14	334042.90	5.11	240490.50	5.11	168221.40
AVG					5.03	1279258.00	5.03	304523.90	5.02	228304.80	5.01	159875.30
SD					0.06	34008.09	0.07	16290.79	0.06	10106.71	0.06	7119.05
RSD					1.12	2.66	1.33	5.35	1.15	4.43	1.20	4.45
IDL					0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

可知所有化合物的峰面积的 RSD 均小于 7.54%，保留时间 RSD 均小于 1.31%，精密度较好。

4 结论

本文考察了纺织品中烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚测定的线性、精密度、灵敏度等，结果表明：2 种烷基酚和 28 种烷基酚聚氧乙烯醚在检测范围内线性良好，相关系数 r 均大于 0.995，方法精密度在 8% 以内，标准曲线线性相关系数 r 和灵敏度均符合国家标准要求。使用高灵敏、高抗污染能力的 EXPEC 5210 系统，可以对纺织品中烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚进行灵敏、准确的定量检测。