

---

# 纺织品中烷基酚聚氧乙烯醚的检测方法

中国纤检

烷基酚聚氧乙烯醚(APEOs)是继脂肪醇聚氧乙烯醚之后的另一大类非离子型表面活性剂,因其分子结构中同时含有亲水基团和疏水基团,具有良好的乳化、润湿、渗透性能及起泡、洗涤、去污、抗静电等作用,广泛应用于纺织、塑料、橡胶、日用化工、医药、造纸、电子等领域。APEO中以壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO)为最多,占80%以上;其次是辛基酚聚氧乙烯醚(OPEO),占15%以上;十二烷基聚氧乙烯醚(DPEO)和二壬基酚聚氧乙烯醚(DNPEO)各占1%左右。烷基酚聚氧乙烯醚及其生物降解代谢物具有较强的生态毒理效应和生物累积性,且应用于日用洗涤剂 and 纺织印染助剂是通过界面吸附或胶束行为的物理过程达到预定的功能,化学结构并未受到影响,因此对环境与人类健康具有潜在的危害性。

2003/371/EC法规是欧盟规定纺织品生态标签(Eco-Label)的新标准,该标准禁止了包括APEOs在内的7种表面活性剂以及排放由它们组成的制剂或配方的废水,因此APEOs和用它配制的印染助剂都将受到限用或禁用。本文就纺织品中烷基酚聚氧乙烯醚的分析测定方法进行了综述,讨论了样品的预处理方法和分析检测技术,以期对APEOs的检测提供一定参考。

## 1 样品的预处理

作为分析检测对象,纺织品中除了含有少量的APEOs及其降解物外,还含有各种聚合物、盐、类脂等可能干扰分析检测的物质。为了减少干扰,提高检测的灵敏度,样品须经过必要的预处理之后才可用仪器检测。常规的萃取方法有索氏提取、微波辅助萃取、超声萃取等。

1) 索式提取。当试样中含有多种待测物时,用索氏提取的方法可将不同分析物逐步萃取出来。张伟亚[5]等对比了叔丁基甲醚、二氯甲烷、石油醚/三氯甲烷混合溶液(体积比1:1)、正己烷、异丙醇、甲醇等6种溶剂对蚕丝、棉、涤纶、羊毛、羊毛/锦纶/棉的精编混纺布样品中AP、APEO的萃取效果,发现甲醇的提取效果最好,提取效率最高,但该方法耗时较长,消耗大量的有机溶剂,且操作过程复杂繁琐。

2) 微波辅助萃取(MAE)。微波辅助萃取技术因具有操作简便、节约能源、

---

省时省溶剂、提取效率高等特点而得到广泛的应用。研究表明,微波辅助萃取的回收率随萃取时间的延长而有所增加,一般情况下,10~15 min 就可取得较佳的萃取效果,试验中为确保萃取完全,可适当延长萃取时间。通常情况下,微波辅助萃取的温度可比萃取溶剂的沸点高 10~20 °C。视样品基体情况,可进行多次萃取。张伟亚等研究了微波萃取技术对纺织品中 APEOs 的萃取效果,优选的萃取条件:溶剂,甲醇;时间,30 min;温度,75~85 °C;萃取两次。

3) 超声萃取(UE)。张伟亚等研究了纺织品超声波萃取的方法: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。但在使用相同的提取溶剂时,超声波萃取的效果远没有索式萃取好。但超声波萃取仪器设备简单、操作方便、萃取效率高,是一种很有潜力的预处理方法。

4) 其他预处理方法。以上三种萃取方式是已有研究者用纺织品试验过的,还有一些常规的萃取方式如液-液萃取、回流萃取,以及一些新颖的萃取方式如加速溶剂萃取(ASE)、固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)、基质固相分散萃取(MSPD)被用在污水、生物组织等样品的 APEOs 的萃取上,但鲜见报道其用在在纺织品中 APEOs 的预处理上。

## 2 样品的测定

色谱法以及色谱联用技术被广泛应用于各种物质的分析测定中,尤其是在色谱法基础上发展起来的色谱-质谱联用技术结合了色谱法和质谱法的优点,在烷基聚氧乙烯醚及其降解产物的定性、定量检测方面有着极大的优势。目前在烷基酚聚氧乙烯醚及其降解产物分析中应用较多的测定方法有:HPLC、GC-MS、LC-MS 等几种方法。

1) HPLC 法。由于 APEOs 及其降解产物的挥发性比较差,因此比较适合用 HPLC 进行测定。正相 HPLC(NP-HPLC)可按 EO 数,即乙氧基链的长度将 APEOs 及其降解产物分开,其操作相对较简单,分析速度较快,多采用氨基硅烷柱,以正己烷、异丙醇、乙酸乙酯、乙醇等为流动相梯度洗脱。反相 HPLC(RP-HPLC)则可根据烷基链上碳原子个数的差异将各同系物分离,也就是说 APEOs 及其降解产物烷基链上的碳原子个数决定其保留行为。但用反相 HPLC 测定时,NP 和 NPEOs 的保留

---

行为相同，要结合 GC-MS 或正相 HPLC 加以分析。

2) GC-MS 法。GC-MS 联用技术结合了气相色谱的高分离性能和质谱可准确鉴定化合物结构的特点，可达到同时定性、定量检测的目的。含烷基酚聚氧乙烯醚及其代谢产物的样品通过萃取、浓缩、衍生化后，可使用 GC-MS 进行分析检测。由于酚类物质的挥发性较差，该方法不适于分析 EO 数，即  $n > 4$  的烷基酚聚氧乙烯醚样品。因此，为保证仪器检测的灵敏度，常利用在线或离线的衍生化方法提高 APEOs 的挥发性和降低目标化合物的极性，从而提高分析方法的选择性和灵敏度。衍生化步骤一般需要 1 h 左右。除了衍生化法外，还可以用裂解剂先对烷基酚聚氧乙烯醚进行处理[9]。甲苯磺酸作分解剂由于此裂解剂对试样断键彻底，对于分析同时存在氧乙烯和氧丙烯的聚醚比较有效

3) 液相色谱-质谱联用技术 (LC-MS)。具有灵敏度高、选择性好、可同时检测多种物质的能力，并具有实验步骤简单，样品预处理时间比较短等优点。王成云等以甲醇为提取溶剂，采用微波辅助萃取法提取纺织品中残留的 AP 和 APEO，采用高效液相色谱-质谱法对其进行测定，并对前处理条件进行了优化。该方法的检测限 ( $S/N=5$ ) 为  $0.010 \sim 0.025 \mu\text{g/mL}$ ，回收率为  $93.19\% \sim 103.97\%$ ，精密度实验的 RSD 为  $1.03\% \sim 4.96\%$ 。该方法简便、快速，灵敏度高，可完全满足纺织品中 AP 和 APEO 的检验要求。

### 3 结语

APEOs 类表面活性剂因其多种特性而广泛应用于工业生产中。然而，在带来各产业快速发展的同时，也日益凸显出它对人类身体健康和生态环境的危害。由于 APEOs 是多种异构体的混合物，其降解产物种类很多，性质各异，且基体复杂，浓度较低，在其检测方面存在许多尚未彻底解决的问题。本文对当前使用较多的预处理和检测方法的测试效果、适用范围及其优缺点作了简要概括，以期对纺织品中 APEOs 的分析检测提供一定的参考。在实际检测中，应根据待测样品的不同特性，选择合适的分离富集方法，在必要时也可将各种方法结合使用，以更好的分离富集试样，并尽可能去除各种干扰因素，然后选择合适的检测手段，从而实现 APEOs 的快速分析和精确检测。