

DOI: 10.19333/j.mfkj.2018010191205

# 纺织品中卡拉花醛的气相色谱/串联质谱法测定

王成云, 张玉爽, 谢堂堂, 林君峰, 崔 玮, 沈雅蕾

(深圳出入境检验检疫局 工业品检测技术中心, 广东 深圳 518067)

**摘要:**建立了 1 个气相色谱/串联质谱(GC/MS-MS)分析方法,对纺织品中卡拉花醛的含量进行测定。该方法以甲醇为萃取溶剂,超声萃取纺织品中的卡拉花醛,萃取温度为 45 °C,时间为 30 min。萃取液经浓缩、定容、过滤后进行 GC/MS-MS 分析,采用外标法定量。该方法的定量下限为 0.10mg/kg,平均加标回收率为 87.45% ~ 96.86%,精密度(RSD)为 2.85% ~ 9.95%。该方法简便快速,灵敏度高,定量下限低,检测通量大,定量下限远远低于 REACH 法规的限量要求,可完全满足纺织品中卡拉花醛含量的日常检测工作需要。

**关键词:** 纺织品; 卡拉花醛; 气相色谱/串联质谱法(GC/MS-MS); 超声萃取

中图分类号: TS 101.9

文献标志码: A

## Determination of karanal in textiles by gas chromatography/tandem mass spectrometry

WANG Chengyun, ZHANG Yushuang, XIE Tangtang, LIN Junfeng, CUI Wei, SHEN Yalei

(The Testing and Technology for Industrial Products, Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen, Guangdong 518067, China)

**Abstract:** An effective method was established to determine the content of karanal in textiles by gas chromatography/tandem mass spectrometry (GC/MS-MS). Karanal in textiles was ultrasonically extracted at 45°C for 30min, using methanol as the extraction solvent. The extract was then condensed and filtered, followed by the analysis of GC/MS-MS. The concentration of karanal was calibrated by the external standard method. The limit of quantification (LOQ) was 0.10mg/kg. The blank sample was spiked at three levels and the spiked average recoveries changed from 87.45% to 96.86%. The relative standard deviation changed from 2.85% to 9.95%. The proposed method was simple, accurate, sensitive, high detection throughput and convenient to operate. The limit of quantification (LOQ) was far less than the limited requirement of REACH regulation, and the proposed method could meet the demand completely on the routine analysis of karanal in textiles.

**Keywords:** textiles; karanal; gas chromatography/tandem mass spectrometry (GC/MS-MS); ultrasonic extraction

随着功能纺织品新品种的不断出现,香味整理纺织品受到了人们的广泛关注。卡拉花醛是一种缩醛类高档香料,具有出色的留香能力,留香时间长达数月,因而在纺织品、洗涤用品、化妆品、玩具等行业

获得了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。鉴于卡拉花醛的广泛应用,人们对其毒性进行了大量研究,结果发现,卡拉花醛具有高持久性和强生物累积性,可对人体健康和环境安全造成严重危害。鉴于此,欧盟于 1996 年发布了委员会决议 96/335/EC,限制在化妆品中使用卡拉花醛<sup>[4]</sup>; 欧洲化学品管理局(ECHA)于 2015 年将卡拉花醛列入第 13 批高关注物质(SVHC)清单中,规定其限量为 1 000 mg/kg。只要涉及 SVHC,REACH 法规要求在欧盟销售的产品必须满足相关法规的限量要求,否则不能进入欧盟市

收稿日期: 2018-01-23

基金项目: 国家认证认可监督管理委员会制标项目(2016B033)

第一作者简介: 王成云,研究员,博士,主要研究方向为轻纺产品中有毒有害物质分析。通信作者: 林君峰, E-mail: jflin1000@163.com。

场<sup>[5]</sup>。纺织行业是我国出口创汇的支柱产业之一,产品主要出口欧盟和美国。欧盟限制使用卡拉花醛将严重阻碍以卡拉花醛为整理剂的具香型纺织品的出口<sup>[6-7]</sup>。建立纺织品中卡拉花醛含量的检测方法具有十分重要的意义。卡拉花醛的测定已有文献报道,但涉及对象均为洗涤用品<sup>[8-10]</sup>、玩具<sup>[11]</sup>,未见有涉及纺织品的报道。气相色谱/串联质谱法(GC/MS-MS)采用多反应监测技术(MRM)进行定量,可以有效地消除基体干扰,排除假阳性<sup>[12-13]</sup>。本研究GC/MS-MS方法对纺织品中卡拉花醛的含量进行了测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

B5210E-DTH 超声波清洗器(美国 Branson 公司);7890A-7000B 三重四极杆气质联用仪(美国 Agilent 公司)。

色谱纯甲醇由德国 CNW Technologies 公司提供;卡拉花醛标准品由美国 Alligator 公司提供,用色谱纯甲醇配制成质量浓度分别为 0.14、0.28、0.35、0.56、0.71、1.07、1.41、2.82、4.93、7.05、9.87、12.69、14.09  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液。分析纯试剂均由天津金汇太亚化学试剂有限公司提供。

自制阳性样品:分别将棉、丝、涤纶、羊毛、苕麻、粘胶、锦纶、腈纶衬布浸渍在卡拉花醛溶液中过夜,取出后,105  $^{\circ}\text{C}$  下焙烘 24 h。

### 1.2 样品前处理

将样品裁成 5 mm  $\times$  5 mm 的碎片,混匀,称取 1.0 g 样品,进行超声萃取,萃取温度 45  $^{\circ}\text{C}$ ,萃取时间 30 min,萃取溶剂为 25 mL 甲醇。萃取液浓缩后定容至 1 mL,用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后,进行 GC/MS-MS 分析。

### 1.3 分析条件

#### 1.3.1 色谱条件

色谱柱为 DB-5MS (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ),升温程序:100  $^{\circ}\text{C}$  下保留 1.0 min,以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升至 300  $^{\circ}\text{C}$ ,保留 5.0 min;载气流速为 0.8 mL/min,载气为氦气(纯度 >99.999%);进样口温度 290  $^{\circ}\text{C}$ ,进样量 1.0  $\mu\text{L}$ ,进样方式为不分流进样;传输线温度 280  $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 1.3.2 质谱条件

溶剂延迟 4.0 min;四极杆温度 150  $^{\circ}\text{C}$ ;离子源温度 210  $^{\circ}\text{C}$ ;电离方式为电子轰击(EI),电离能量 70 eV;氦气流速 1.5 mL/min,氦气流速 2.25 mL/min;采用多反应离子监测(MRM)模式,定性、定量离子对分别为  $m/z$  120  $\rightarrow$   $m/z$  105、 $m/z$  69  $\rightarrow$

$m/z$  41,碰撞电压均为 10 V,驻留时间均为 150 ms。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析条件的优化

卡拉花醛含有多种同分异构体,其全扫描质谱图中同时出现多个谱峰。采用不同极性的色谱柱分离时,出现的谱峰数目及谱峰间的分离度各不相同。卡拉花醛极性较弱,分子结构中含有甲基和六元环骨架等中弱极性基团,不含氨基、羧基等极性基团,因此用弱极性柱分离时,分离效果较好。考察 DB-5MS (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )、DB-35MS (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )、DB-Wax (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )、Innowax (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )、DB-624 (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  4.10  $\mu\text{m}$ ) 等不同极性的色谱柱对卡拉花醛的分离效果,结果发现 DB-5MS 柱的分离效果最好。卡拉花醛标准溶液的 GC/MS 全扫描质谱图见图 1,图中共出现 8 个谱峰。

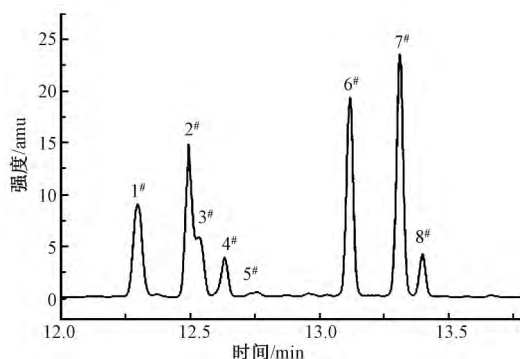


图1 卡拉花醛标准溶液的 GC/MS 全扫描质谱图

图 1 中 8 个谱峰对应的质谱图见图 2。从图可以看出,它们的特征离子相同( $m/z$  59、69、107、120、157、251),但丰度各不相同。对图 2 中质谱图进行检索分析,结果表明,这 8 个质谱图对应的化合物均是卡拉花醛。卡拉花醛最常见的同分异构体是 2-(2,4-二甲基-3-环己烯-1-基)-5-(1-甲基丙基)-1,3-二噁烷和 2-(2,6-二甲基-3-环己烯-1-基)-5-甲基-5-(1-甲基丙基)-1,3-二噁烷,其中前者有 4 个顺式和 4 个反式手性同分异构体。图 1 中的 8 个谱峰均是卡拉花醛的各同分异构体产生的,由于缺乏各同分异构体单标,无法对各谱峰进行指标。以这些特征离子为母离子,在一定碰撞电压下进行轰击,产生二级子离子。改变碰撞电压,使其分别为 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50 V,观察二级子离子强度的变化。每个母离子与其产生的二级子离子组成 1 个子离子对,选取

强度最大的 2 个子离子对来进行定性定量分析, 其中强度最大的子离子对用于定量分析, 强度次大的子离子对用于定性分析。经比较, 最终选取子离子对  $m/z$  69 $\rightarrow$  $m/z$  41、 $m/z$  120 $\rightarrow$  $m/z$  105 分别作为定量、定性子离子对, 其碰撞电压均为 10 V。在此条件下对卡拉花醛标准溶液进行测试, 得到其多反应监测 (MRM) 模式下的 GC/MS-MS 图。

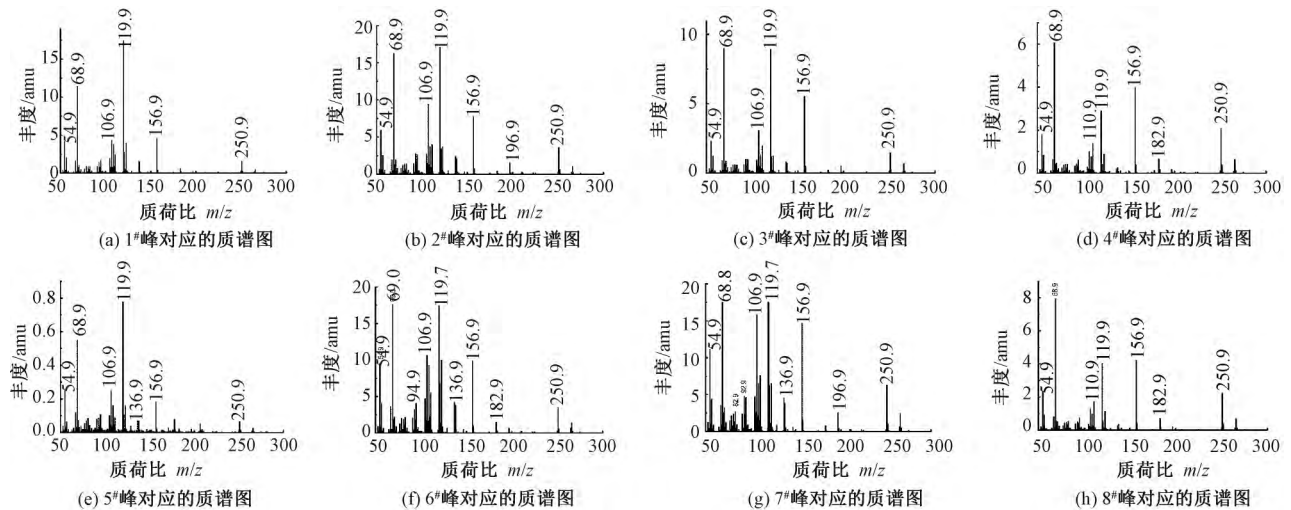


图 2 图 1 中 8 个谱峰对应的质谱图

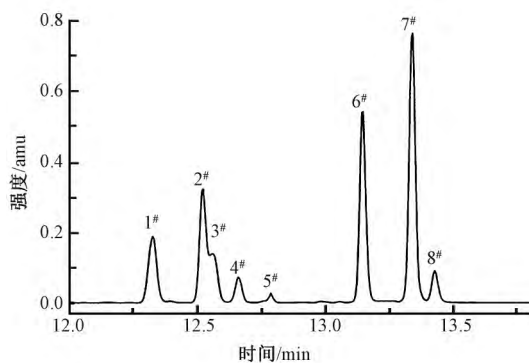


图 3 卡拉花醛的 GC/MS-MS 图

## 2.2 萃取条件的优化

萃取溶剂种类、萃取时间、萃取温度和萃取溶剂体积均对萃取量有影响, 以甲醇为萃取溶剂, 以 8 个自制阳性样品 (1#棉、2#丝、3#涤纶、4#羊毛、5#苧麻、6#粘胶、7#锦纶、8#腈纶) 为研究对象, 单独考察萃取时间、萃取温度和萃取溶剂体积这 3 个因素变化时萃取量的变化。结果发现, 当这 3 个因素逐渐增大时, 不同样品萃取量均逐渐增加并达到最大值, 然后再有所下降, 但不同样品达到最大值时这 3 个因素的值各不相同。为使优化后的萃取条件对所有样品均能获得较好的萃取效果, 以每个条件下 8 个自制阳性样品的总萃取量作为判断依据。实验结果表明, 当萃取时间为 30 min、萃取溶剂体积为 25 mL、萃取温度为 45 °C 时, 总萃取量分别达到最大值。为考

卡拉花醛的 GC/MS-MS 图见图 3。在图 3 中, 共出现 8 个谱峰, 其保留时间分别为 12.324、12.521、12.558、12.660、12.786、13.115、13.337、13.427 min, 其中出现在 15.521、12.558 min 处的 2 个谱峰未完全分离, 其余 6 个谱峰之间完全分离。这 8 个谱峰均是卡拉花醛的各同分异构体产生的, 因此利用总峰面积来进行定量。

察这 3 个因素对萃取量的综合影响, 进行了 3 因素 3 水平正交试验, 正交试验结果见表 1。表 1 给出了正交试验的 9 个实验条件以及 8 个阳性样品在这 9 个条件下的萃取量和每个条件下 8 个阳性样品的总萃取量。根据总萃取量计算 3 个因素的  $k$  值和极差, 确定优方案为  $A_1B_1C_1$ 。在优方案给定的萃取条件下, 分别以甲醇、乙醇等 12 种常见溶剂为萃取溶剂, 对 8 个阳性样品进行萃取, 测定每种溶剂下各样品中卡拉花醛的萃取量及总萃取量, 不同溶剂下各阳性样品的萃取量见表 2。结果表明: 对于不同材质的阳性样品, 其最佳萃取溶剂各不相同, 尤其是丝制品, 在甲醇中的萃取量远远大于在其他 11 种溶剂中的萃取量; 当使用甲醇为萃取溶剂时, 总萃取量最大。因此, 超声萃取条件最终优化为: 以 25 mL 甲醇为萃取溶剂, 超声萃取 30 min, 萃取温度 45 °C。

## 2.3 线性关系和定量下限

对 1.1 中的系列标准溶液进行测试, 以总峰面积 ( $A$ ) 对质量浓度 ( $\rho$ ) 作图, 结果发现总峰面积 ( $A$ ) 与质量浓度 ( $\rho$ ) 之间存在良好的线性关系, 线性范围为 0.14 ~ 14.09  $\mu\text{g/mL}$ , 线性方程为  $A = 935.351\rho - 622.117$ , 线性相关系数  $r = 0.99999$ 。卡拉花醛的 GC/MS-MS 图中共出现 8 个谱峰, 对于一定质量浓度的卡拉花醛标准溶液, 每个谱峰的信噪比 ( $S/N$ ) 各不相同, 无法利用信噪比来计算方法的定量下限。本方法采用卡拉花醛各同分异构体谱峰

的总面积来进行定量,因此可利用线性下限来计算 定量下限,确定方法的定量下限为0.10 mg/kg。

表1 正交试验结果

试验号	温度 A/°C	时间 B/min	体积 C/mL	萃取量/(mg·kg <sup>-1</sup> )								
				1#棉	2#丝	3#涤纶	4#羊毛	5#苧麻	6#粘胶	7#锦纶	8#腈纶	总萃取量
1	45	30	25	388.5	1661.3	211.6	461.2	535.4	398.5	828.6	86.3	4571.4
2	45	25	20	380.6	1638.9	198.3	443.9	485.1	386.7	800.5	85.4	4419.4
3	45	35	30	383.1	1664.8	196.4	453.2	508.3	353.2	791.3	77.2	4427.5
4	40	30	20	370.3	1670.1	203.9	445.8	450.6	365.9	767.5	76.9	4351.0
5	40	25	30	373.5	1560.8	207.1	449.9	362.8	343.5	796.8	75.1	4169.5
6	40	35	25	376.6	1618.2	200.3	447.6	444.3	381.6	785.4	77.4	4331.4
7	50	30	30	360.2	1558.9	168.2	439.2	502.4	369.4	827.9	72.2	4298.4
8	50	25	25	365.1	1596.1	192.9	440.6	510.5	337.2	807.8	74.9	4325.1
9	50	35	20	354.3	1550.7	196.5	434.8	501.9	360.7	786.2	75.3	4260.4
k <sub>1</sub>	4472.8	4406.9	4409.3									
k <sub>2</sub>	4284.0	4304.7	4343.6	优选方案		A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub>						
k <sub>3</sub>	4294.6	4339.8	4298.5									
极差	188.8	102.2	110.8									

表2 不同溶剂下各阳性样品的萃取量

萃取溶剂	1#棉	2#丝	3#涤纶	4#羊毛	5#苧麻	6#粘胶	7#锦纶	8#腈纶	总萃取量
乙醇	390.9	562.3	235.6	405.7	559.6	608.3	846.9	92.1	3701.4
甲醇	388.5	1661.3	211.6	461.2	535.4	398.5	828.6	86.3	4571.4
丙酮	326.7	336.4	255.1	256.8	453.2	557.4	356.7	110.2	2652.5
三氯甲烷	307.8	377.2	238.2	211.3	493.5	466.3	779.8	116.5	2990.6
丙酮/正己烷(1:1,V/V)	303.6	242.6	247.6	241.6	601.2	764.6	251.3	75.8	2728.3
乙腈	302.5	325.6	213.8	76.4	76.2	352.7	423.9	85.9	1857.0
乙醚	295.4	312.8	216.5	247.5	513.6	668.5	492.6	80.7	2827.6
二氯甲烷	281.3	369.7	272.8	225.4	525.1	512.4	815.3	109.4	3111.4
石油醚	248.6	275.9	215.6	161.2	432.6	363.4	195.3	105.2	1997.8
正己烷	252.1	277.5	270.3	186.7	332.7	637.6	186.4	90.8	2234.1
乙酸乙酯/二氯甲烷(1:1,V/V)	242.5	479.3	258.6	240.3	447.8	461.5	674.6	92.3	2896.9
乙酸乙酯	238.4	350.2	241.5	218.5	423.5	502.3	451.3	91.7	2517.4

## 2.4 回收率和精密度

分别以不含卡拉花醛的棉、丝、涤纶、羊毛、苧麻、粘胶、锦纶、腈纶衬布为空白基质,采用添加回收实验来确定方法的回收率和精密度,添加水平分别为0.71、2.82、9.87 μg/mL,每个添加水平各进行9次平行样测定,结果表明,该方法的平均加标回收率为87.45%~96.86%,精密度(RSD, n=9)为2.85%~9.95%。

## 2.5 实际样品测试

利用本文建立的方法对135个市售具香型纺织品进行检测,均未检出卡拉花醛。

## 3 结束语

以甲醇为萃取溶剂,超声萃取纺织品中的卡拉花醛,萃取液经浓缩后进行GC/MS-MS分析,从而建立了一个测定纺织品中卡拉花醛含量的GC/MS-MS方法,该方法简单快速,灵敏度高,检出限低至0.10 mg/kg,可完全满足纺织品中卡拉花醛含量检测的需要。

### 参考文献:

- [1] NEWMAN C P, ROSITER K J, SELL C S. Preparation of dioxane derivatives as perfume components: EP

- 276998A2 [P]. 1988-08-03.
- [2] TAKADA M, KUBONO Y, KANEKO K, et al. Perfume composition for softening agents: JP 2004210959A [P]. 2004-07-29.
- [3] NOGUCHI T, NOMURA M, TAKANO T, et al. Cation-exchange polymer-containing laundry detergent compositions capable of suppressing odors just after washing and in drying and wearing clothing: JP 2008101165A [P]. 2008-05-01.
- [4] [不详]. Commission Decision 96/335/EC of 8 May 1996 establishing an inventory and a common nomenclature of ingredients employed in cosmetic products in accordance with Article 6(1) of the cosmetic products [C]//Directive 76/768/EEC. Official Journal of the European Communities, 1996 L132: 1-684.
- [5] 高铭. REACH 纺织品召回案例评析 [J]. 印染, 2011, 37(4): 40-42.
- [6] 靳颖, 陶希三, 王铁东, 等. 欧盟 REACH 法规对中国纺织工业的挑战及应对措施 [J]. 纺织导报, 2007, 17(6): 54-56.
- [7] 王建平, 吴岚, 陆雅芳, 等. REACH 法规的最新发展及其对中国纺织品服装出口的影响 [J]. 纺织导报, 2015, 25(7): 22-28.
- [8] 宋薇, 高俊海. 一种个人护理品中卡拉花醛的检测方法: 105044261A [P]. 2015-11-11.
- [9] 丁立平, 陈学灿, 蔡春平, 等. 一种洗涤用品中卡拉花醛的检测方法: 105911199A [P]. 2016-08-31.
- [10] 王晶, 李菊, 余建龙, 等. 气相色谱-质谱法检测洗涤用品中高关注物质卡拉花醛及其同分异构体 [J]. 分析测试学报, 2017, 36(9): 1104-1108.
- [11] 宋薇, 于建卫. 一种塑胶玩具材料中卡拉花醛的检测方法: 105259281A [P]. 2016-01-20.
- [12] 王成云, 李丽霞, 谢堂堂, 等. 超声萃取/气相色谱-串联质谱法同时测定纺织品中6种禁用有机磷阻燃剂 [J]. 分析测试学报, 2011, 30(8): 917-921.
- [13] 林君峰, 麦志喜, 王成云, 等. 超声萃取-气相色谱-串联质谱法测定纺织品中硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的残留量 [J]. 福建分析测试, 2017, 26(1): 7-12.