

洗涤剂 and 化妆品中烷基酚和 烷基酚聚氧乙烯醚的检测进展

顾宇翔

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200233)

摘要:概述了壬基酚、辛基酚、壬基酚聚氧乙烯醚和辛基酚聚氧乙烯醚的性质、应用情况和安全性评价;简单介绍了国内外与洗涤用品中烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚相关的法规和标准;综述了一些标准和论文中关于洗涤剂和化妆品中壬基酚、辛基酚、壬基酚聚氧乙烯醚和辛基酚聚氧乙烯醚的检测方法,并对一些检测方法所采用的技术和注意事项进行了重点说明。

关键词:原料;烷基酚聚氧乙烯醚;烷基酚;检测

中图分类号:TQ649;TQ658

文献标识码:A

文章编号:1001-1803(2017)06-0352-05

DOI:10.13218/j.cnki.csdc.2017.06.011

Progress in research work field for detection of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in detergent products and cosmetics

GU Yu-xiang

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China)

Abstract: Properties, applications and safety evaluation of nonylphenol, octylphenol, nonylphenol ethoxylates and octylphenol ethoxylates were described. The regulations and standards for alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates related to detergent products in China as well as in foreign countries were briefed. An overview of detection methods for nonylphenol, octylphenol, nonylphenol ethoxylates and octylphenol ethoxylates composed in detergent products and cosmetics was reviewed. Operation technique and attention to be paid in the detection process were emphatically presented.

Key words: raw materials; alkylphenol ethoxylates; alkylphenols; detection

烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)具有良好的表面活性,是继脂肪醇聚氧乙烯醚之后的第二大类全球商业用非离子表面活性剂。壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO)和辛基酚聚氧乙烯醚(OPEO)同属 APEO,由于在各种 APEO 中 NPEO 和 OPEO 的乳化、润湿、分散、渗透、增溶和洗涤等综合性能较好,因此二者在 APEO 的产量中占据绝对优势,NPEO 在国外占 80%~85%,在国内占 85%~90%;OPEO 在国外约占 15%,在国内占 10%~15%。洗涤剂、化妆品、纺织、造纸、石油、冶金、农药、制药、印刷、合成橡胶、塑料甚至食品行业都有 NPEO 和 OPEO 应用的报道^[1,2]。

有报道^[3-5],APEO 对哺乳动物等有毒性作用甚至会导致癌变的发生,其生物降解代谢产物烷基酚(AP)尤其是壬基酚(NP)和辛基酚(OP)是一种环境

激素。消费者在使用洗涤剂和化妆品的过程中可能会通过皮肤、呼吸道等途径接触到 APEO 及其生物降解代谢产物,对消费者的健康造成伤害。国际上在 20 世纪 80 年代中期就开始对 APEO 替代品进行研究,我国对 APEO 替代品的研究时间比国际上晚了 10 多年。目前市场上开发的 APEO 替代品已有不少,不过从性能、原料来源、使用方便性和经济性等综合考虑,能全面替代的品种几乎没有,而存在的问题却不少。虽然国家已经有了禁止使用 APEO 的规定,但还可能存在洗涤剂和化妆品中滥用 APEO 的情况,因此对其检测方法进行深入研究是非常有必要的。鉴于此,笔者对 NPEO、OPEO、NP 和 OP 的性质、法规等进行简单介绍,主要对这类原料的检测技术进展进行综述,以期为相关行业人士提供参考。

收稿日期:2017-02-06;修回日期:2017-05-27

作者简介:顾宇翔(1980-),男,上海人,博士,高级工程师,电话:(021)54265928,E-mail:guyuxiang1@sina.com。

1 NPEO、OPEO、NP 和 OP 的性质

1.1 NPEO

NPEO 为无色透明液体,有良好的渗透、乳化、分散、抗酸、抗碱、抗硬水、抗还原和抗氧化能力。与阴离子和其他非离子表面活性剂相比,其生物降解率仅为 0~9%。NP_nEO(*n* 代表聚合度)的生物降解性与聚氧乙烯链的聚合度有关,链越长降解速度越慢,聚合度超过 10 时降解速度明显降低。NPEO 的毒性比 NP 小,随着聚合度的减小其水溶性降低,毒性呈增长趋势。据报道^[6] NP 9~10EO 对小鼠 48 h 的 LD₅₀ 为 1 600 mg/kg,属低毒物质;NP9EO 对海带 48 h 的 EC₅₀ 为 50 mg/L,对水蚤 48 h 的 EC₅₀ 为 42 mg/L,毒性属于中等;而 NP9EO 对斑马鱼的毒性较大,48 h 的 LC₅₀ 为 4 mg/L。NPEO 的危害性在于其在自然条件下会发生脱乙氧基化反应生成低氧乙烯链代谢物和 NP,而低氧乙烯链代谢物还会继续发生脱乙氧基化反应最终生成 NP。低氧乙烯链代谢物和 NP 的毒性比 NPEO 大得多。例如 NP6EO 对斑马鱼 48 h 的 LC₅₀ 为 2 mg/L,毒性是 NP9EO 的 2 倍;NP2EO 的相对雌激素强度是 NP9EO 的 30 倍;NP 的相对雌激素强度是 NP9EO 的 45 倍。

1.2 OPEO

OPEO 是浅黄色液体,化学稳定性高,在高温下不易被强酸、强碱破坏,易溶于油及其他有机溶剂,在水中呈分散状,聚合度为 4 时易溶于油和有机溶剂,聚合度大于 7 时在室温下即可溶于水。OPEO 具有良好的乳化、分散、抗静电性能,一般用于金属加工业清洗剂、聚丙烯腈皂煮剂、阳离子染料匀染剂、塑料制品传送带的抗静电剂等。类似于 NPEO,OPEO 也会在一定条件下降解生成 OP。

1.3 NP

NP 是一类化学分子式为 C₁₅H₂₄O 的几种不同异构体的总称,根据壬基取代基支链结构的不同,理论上 有 211 种同分异构体,在环境中稳定存在的主要同分异构体大约有十几种,最主要的一种为 *p*-NP,其分子结构与 17β-雌二醇较为相似。NP 平均分子量为 220,常温下为无色或淡黄色液体,熔点为 -10 ℃,沸点为 293~297 ℃,相对密度为 0.950,略带苯酚气味。NP 不易溶于水,在水中溶解度为 6.35 mg/L (25 ℃),可溶于碱性溶液及甲醇、丙酮、二甲基亚砜等有机溶剂中,具有很高的油水分配系数,易沉积于淤泥中。

NP 化学性质稳定,是一种环境激素^[7-9],表现为与雌激素受体相结合,显示出雌激素亢进,引起雄性动物雌性化现象,减少血液中的激素或使精巢萎缩,使人类遗传和野生动物的繁殖能力等发生异常,扰乱人类和动物的内分泌与发育过程,对人体癌细胞增长及生殖能力均会产生比较严重的影响。研究^[10,11]发现 NP 能诱导哺乳动物的乳腺癌细胞 MCF-7 和 ZR-75 增生。人类有多种潜在的 NP 暴露途径,如饮用受到污染的水、食用水生生物、使用含有 NPEO 及其降解产物 NP 的日用品等。而且 NP 容易进入生物体中,不容易代谢出来,在生物体内会造成累积。

1.4 OP

OP 为淡黄色或黄棕色透明油状液体,沸点为 280~302 ℃,凝固点为 72~74 ℃,相对密度为 0.89,不溶于水,可与醇类等有机溶剂混溶,微溶于碱。OP 会刺激皮肤,有严重损伤眼睛的危险,也是一种环境激素。据报道^[7],烷基酚类环境激素的烷基链长短与雌激素活性相关,当烷基链上的 C 数为 1~8 时,雌激素活性随 C 数增加而增强;当 C 数大于 8 时,雌激素活性随 C 数增加而下降。此外,烷基链的分支程度也会影响雌激素活性,分支程度越高雌激素活性越高。

2 法规和标准对洗涤剂中 AP 和 APEO 的规定

目前,不少国家针对 AP 和 APEO 的生产使用提出了相应的法规和标准,以约束或禁止其在洗涤剂等领域的使用。欧洲 PARCOM Recommendation 92/8 于 1995 年要求各签署国逐步淘汰 NPEO 在洗涤剂中的应用,到 2000 年要求全面禁止使用^[12]。其后欧盟法则 2003/53/EC 自 2005 年 1 月 17 日起正式实施,规定除特定的情况如用于涂料印花的粘合剂等外,对 NPEO 的工业使用、流通和排放作出了明确的限制,在化学品或配制品中 NPEO 的质量分数不应超过 0.1%^[8]。瑞士在 1987 年 9 月完全禁止 OPEO 和 NPEO 在洗涤剂及洗涤助剂中的使用^[13]。

美国环境保护署 2010 年 8 月启动对 NPEO 和 NP 的限制行动,2013 年末停止在液体洗涤剂中使用 NPEO,2014 年末停止在粉状洗涤剂中使用 NPEO,并把 NPEO 和 NP 列入禁止有毒物质排放的清单中^[8]。多年来美国环境保护署鼓励企业自愿逐步取消 NPEO 的使用,同时正在研究对 NPEO 使用的进一步限制措施。

中国也对多种洗涤产品中的 APEO 类物质进行了限制,如 GB/T 13171.1-2009《洗衣粉(含磷型)》规

定 APEO 类物质不应使用;GB/T 26396 - 2011《洗涤用品安全技术规范》规定 APEO 为已知不应在洗涤用品中使用的表面活性剂产品;GB 9985 - 2000《手洗餐具用洗涤剂》规定餐具洗涤剂配方中所用表面活性剂的生物降解度应不低于 90%。尽管已有相应的标准限制,但据行业内部人士透露,国内仍有少量企业违规在洗涤用品中使用 APEO,这可能既与其良好的表面活性有关,又与现在没有针对洗涤剂中 APEO 的检测标准有关。

目前各国对化妆品中 APEO 类物质没有专门的规定。

3 洗涤剂 and 化妆品中 NPEO、OPEO、NP 和 OP 的检测

目前主要用液相色谱法^[14-18]和液相色谱-质谱联用法^[19-27]来检测纺织品、洗涤剂、化妆品、食品等中的 NPEO、OPEO、NP 和 OP,此外也有使用气相色谱-质谱联用法的文献^[28]和气相色谱法的标准(SN/T 2940 - 2011《出口食品接触材料 高分子材料类模拟物中烷基酚类抗氧化剂的测定 气相色谱法》)。作为目前禁止在洗涤剂中使用的物质,所建立的分析方法主要考虑 2 种需求,即定性的判定和定量的检测。定性判定的方法只需要满足法规和标准对于检出限的要求即可,而定量检测的方法还需要提供精确的含量数据。GB/T 13171.1 - 2009《洗衣粉(含磷型)》对产品中是否存在 APEO 采用的就是定性判定的方法,使用红外光谱法依靠分子结构的振动来测定,虽然不能得出洗衣粉中具体使用的量,但也满足了该标准中所规定的“APEO 不应使用”的定性判定要求。

大多数文献^[14-28]建立的是定量的检测方法,有些还能具体测出产品中 APEO 的聚合度。其中液相色谱法有采用紫外检测器的(224 或 281 nm),也有采用荧光检测器的(发射波长 230 nm,吸收波长 296 或 316 nm),后者的检出限较低。反相液相色谱法有利于在全国范围内的推广和普及,但不能有效分离不同聚合度的 NPEO 和 OPEO。正相液相色谱法能够分离不同聚合度的 NPEO 和 OPEO,不过检出限相对较高。液相色谱-质谱联用法不但能测出 NPEO、OPEO、NP 和 OP 的具体含量,而且定性判定的准确性在上述几种方法中最高,尤其适合于产品中痕量 AP 和 APEO 的测定以及强基质干扰条件下的检测,是今后分析方法的发展趋势。虽然该设备价格较高,但相信随着我国检测机构硬件水平的不断提高,其在国内的应用将越来越普遍。

在样品前处理领域,反相液相色谱法和液相色

谱-质谱联用法应用比较多的提取溶剂是甲醇或甲醇水溶液,正相液相色谱法在提取时也可使用甲醇水溶液,但最终在检测前需要定容至异丙醇中。提取方式一般使用超声提取,提取液的净化手段以固相萃取(Waters Oasis HLB)居多,也有采用凝胶渗透色谱(GPC)的。反相液相色谱法和液相色谱-质谱联用法多选择常用的 C₁₈ 色谱柱;反相液相色谱法的流动相以水、甲醇和乙腈为主体,液相色谱-质谱联用法的流动相多使用水、甲醇、氨水和乙酸铵等。质谱源均采用 ESI 电喷雾源,NP 和 OP 采用负离子模式,而 NPEO 和 OPEO 则采用正离子模式。正相液相色谱法使用的是氨基色谱柱,流动相以正己烷、异丙醇和水为主。

GB/T 29675 - 2013《化妆品中壬基苯酚的测定 液相色谱-质谱/质谱法》,SN/T 4146 - 2015《化妆品中壬基苯酚的测定 液相色谱-质谱/质谱法》以及最近的报道^[15-17,20]对于化妆品和洗涤剂中 NPEO、OPEO、NP 和 OP 的检测方法见表 1 和 2(见下页),其中表 1 为液相色谱法,表 2 为液相色谱-质谱联用法。以下选取了分别采用反相液相色谱法、正相液相色谱法和液相色谱-质谱联用法作为检测手段的有代表性的论文各一篇做一介绍。

文献[16]使用反相高效液相色谱法检测洗涤用品中的 NPEO、OPEO、NP 和 OP,因其结构上均有苯环,因而选定 224 nm 作为检测波长。在该文献的反相液相色谱条件下,洗涤剂中聚乙二醇(PEG)、 α -烯基磺酸钠、烷醇酰胺以及脂肪醇聚氧乙烯醚等不含共轭双键的表面活性剂没有信号响应,而表面活性剂十二烷基苯磺酸(LAS)能够与被测物质很好地分离。

文献[17]使用正相高效液相色谱法检测洗涤剂中的短链 NPEO 和 NP。鉴于 NP 呈弱酸性,短链 NPEO 为非离子性物质,因此对流动相溶剂的选择主要从筛选与非极性溶剂正己烷相配合的非定位溶剂二氯甲烷或者非碱性定位剂乙酸乙酯,以及它们的质子供体乙醇等方面来进行。结果显示乙酸乙酯与乙醇所组成的流动相主要目标物峰的理论塔板数较高,继而对流动相从调节质子供体乙醇的体积分数来进行优化,研究发现增加乙醇在流动相中的体积分数可以使 NP 及短链 NPEO 的保留值降低,缩短了分离时间,但却使疏水性强的 NP、NPEO 和 NP2EO 的分离度降低。当流动相为乙酸乙酯时,虽然各个主要样品峰能达到基线分离,但却使疏水性较弱的 NP5EO 在分析柱上的保留性加强,导致峰展宽,峰高降低,以至于检测不到,而 NP4EO 峰的保持时间大于 13 min。当乙醇体积分数为 5% 和 10% 时,各个样品组分基本能够达到基线分离,且目标峰(NP、NPEO、NP2EO 和 NP3EO)的保留

表1 液相色谱法
Tab.1 HPLC method

检测物质	提取方法	色谱柱	检测波长/nm	流动相	检出限	回收率/%	文献
食品用洗洁精中 NP 和 NPEO	称取 0.1 g 样品用含 0.005 mol/L 十二烷基硫酸钠的 50% 甲醇水溶液溶解并定容至 10 mL	Luna C ₁₈ (150 mm × 2 mm, 5 μm)	223	V(甲醇): V(乙腈): V(水) = 72:6:22, 0.3 mL/min	NP:0.01%; NPEO:0.02%	—	[15]
洗涤用品中 AP 和 APEO	称取 20 g 样品置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,超声 20 min	依利特 Sinochrom ODS-BP (200 mm × 4.6 mm, 5 μm)	224	V(甲醇): V(水) = 85:15, 1 mL/min	OP:0.52 μg/L; NP:0.48 μg/L; OPEO:0.67 μg/L; NPEO:0.56 μg/L	96.7 ~ 104.2	[16]
NP 和短链 NPEO	—	Waters Cosmosil SSL-II (250 mm × 4.6 mm, 5 μm)	281	V(乙酸乙酯): V(乙醇) = 95:5, 1 mL/min	NP:0.1 mg/L; NPEO:0.5 mg/L	101.1 ~ 103.6	[17]

表2 液相色谱-质谱联用法
Tab.2 LC-MS method

检测物质	提取净化方法	色谱柱	流动相	质谱模式	检出限	回收率/%	文献/标准
化妆品中 NPEO	称取 0.5 g 样品于具塞玻璃离心管中,加入内标,再加 10 mL 甲醇与二氯甲烷混合溶液(8+2)[唇膏类为乙醇与二氯甲烷混合溶液(8+2)],超声 30 min,然后以 5 000 r/min 离心 15 min,取上清液 2 mL 氮吹至近干,用 2 mL 30% 甲醇溶解样品提取液加入 N-乙炔吡咯烷酮-二乙烯基苯胺(200 mg, 6 mL)固相萃取柱前以 6 mL 甲醇、6 mL 水活化,然后用 3 mL 30% 甲醇洗涤,用 6 mL 甲醇与二氯甲烷混合溶液(8+2)分 2 次洗脱。所得洗脱液氮吹至近干,用 2 mL 甲醇定容	XBridge C ₁₈ (150 mm × 2.1 mm, 3.5 μm)	甲醇-0.1% 氨水,梯度洗脱,0.25 mL/min	ESI 源, 负离子	0.1 mg/kg	83.1 ~ 103.0	GB/T 29675-2013
洗涤用品中 NPEO 和 OPEO	称取 1 g 样品于 10 mL 具塞比色管中,加 5 mL 甲醇,超声 20 min,用甲醇定容,然后以 5 000 r/min 离心 10 min,取上清液 5 mL 氮吹至近干,加 1 mL 水溶解将样品提取液加入已活化的 Waters Oasis HLB 固相萃取小柱中,待液体全部流出后,分别用 3 × 3 mL 甲醇洗脱,洗脱液用 10 mL 容量瓶定容	Inertsil ODS-SP C ₁₈ (150 mm × 4.6 mm, 5.0 μm)	甲醇-0.05 mmol/L 乙酸铵,梯度洗脱,0.5 mL/min	ESI 源, 正离子	2 mg/L	88.8 ~ 98.6	[20]
化妆品中 NP	方法同化妆品中 NPEO	C ₁₈ (150 mm × 2.1 mm, 3.5 μm)	甲醇-0.1% 氨水,梯度洗脱,0.25 mL/min	ESI 源, 负离子	0.2 mg/kg	83.6 ~ 104.2	SN/T 4146-2015

时间都在 5 min 以内,考虑到在乙醇体积分数为 5% 时能够得到更高的柱效,最终确定流动相中乙醇的体积分数为 5%。

文献[20]使用高效液相色谱-质谱联用法测定

洗涤用品中的 NPEO 和 OPEO。分别尝试以甲醇、三氯甲烷、石油醚作为提取溶剂对目标物进行提取,发现用石油醚对 NP10EO 的提取效率较好,对 OP10EO 的提取效率则达不到理想效果;三氯甲烷对样液进行提

取时泡沫较少,对 NP10EO 和 OP10EO 的提取效率较高;甲醇对 NP10EO 和 OP10EO 的提取效率均能达到 90% 以上,稍差于三氯甲烷。综合考虑了毒性和溶剂消耗,选定甲醇作为提取剂对目标化合物进行提取。洗衣粉和洗衣液中所使用的助剂和香精等成分比较复杂,故在提取后需对样液进行净化,该研究选用 C₁₈、HLB 和碳黑固相萃取小柱进行比较得知,HLB 固相萃取小柱对目标化合物的回收率均达到 90% 以上,C₁₈ 固相萃取小柱对 OP10EO 的回收率为 95%,但对 NP10EO 的回收率低于 90%。故最终选用 HLB 固相萃取小柱对目标化合物进行富集净化。由于 NP 各种同分异构体理化性质相近,难于完全分离,各种同分异构体在试样中存在的比例可能不同,而且每种同分异构体各自特征离子的丰度比值也不一样,任何单一离子都无法代表 NP 全部同分异构体,不能用单个特征离子定量方法准确反映各种同分异构体的总量。采用多个特征离子进行定量时还必须针对被分析样品的特点,选择适当数目和具有代表性的定量离子,以提高分析方法的准确度、选择性和精密性。

4 结束语

不同于环境介质中残留的痕量 APEO 或者 AP,洗涤剂 and 清洗类化妆品中若使用了 APEO,其含量远高于液相色谱法和液相色谱-质谱联用法的检出限。因此,可以结合液相色谱法和液相色谱-质谱联用法两者的优点,将液相色谱法用于常规批量测定,液相色谱-质谱联用法侧重于复杂基质干扰情况下样品的定性确证以及痕量的测定,这样所建立的方法既有利于大范围推广又能保证方法的先进性和准确性。

参考文献:

[1] 贾丽华,郭祥峰,郑宝河. 壬基酚衍生的季铵盐阳离子表面活性剂的合成及性能[J]. 日用化学工业,2002,32(5):17-18.

[2] Editorial Department. Greenpeace report: toxic water pollution 'global' [J]. International Dyer,2011,10:32.

[3] Xu J, Li J M, Feng Z, et al. Neurotoxic effects of nonylphenol: a review [J]. Wiener Klinische Wochenschrift,2013,125(3):61-70.

[4] 盛毅,周述琼,章骅,等. 烷基酚聚氧乙烯醚的环境危害及检测方法评价[J]. 现代科学仪器,2009,4(4):141-145.

[5] 卢献雷,饶剑辉,张鹏,等. 烷基酚聚氧乙烯醚(APEOs)的检测方法的研究进展[J]. 非织造布,2008,16(1):25-30.

[6] 章杰. 禁用染料和环保型染料[M]. 北京:中国化学工业出版社,2001:93-98.

[7] 王磊. 壬基酚的研究进展分析[J]. 中国科技博览,2012(4):62-63.

[8] 章杰. “壬基酚”事件的最新进展和创新机遇[J]. 上海染料,2012,40(2):15-20.

[9] 章杰. 从“壬基酚”事件看我国纺织印染助剂的安全性问题[J]. 印

染助剂,2012,29(3):1-8.

- [10] 余增丽,张立实,徐培渝,等. 三种增塑剂对乳腺癌细胞株 MCF-7 增殖的影响[J]. 中华预防医学杂志,2003,37(3):150-153.
- [11] Fukamachi K, Han B S, Kim C K, et al. Possible enhancing effects of atrazine and nonylphenol on 7,12-dimethyl benz[a]anthracene-induced mammary tumor development in human c-Ha-ras proto-oncogene transgenic rats [J]. Cancer Science,2004,95(5):404-410.
- [12] Lu Y Y, Chen M L, Sung F C, et al. Daily intake of 4-nonyl-phenol in Taiwanese [J]. Environment International,2007,33(7):903-910.
- [13] 谢明勇,刘晓珍,陈洪杰. 壬基酚在食品中的污染现状及其生物毒性概述[J]. 食品科学技术学报,2014,32(1):1-7.
- [14] Qian Q Z, Cao X K, Wang Q, et al. High-performance liquid chromatographic method for the determination of bisphenol a, nonylphenol and octylphenol in sewage [J]. Informatics and Management Science,2012,204:691-697.
- [15] 中国台湾地区卫生福利部. 食品用洗洁剂中壬基苯酚及壬基苯酚聚乙氧基醇类之检验方法[S]. 台北:中国台湾地区卫生福利部,2013.
- [16] 李晓睿,姚晨之,严方. 反相高效液相色谱法测定洗涤用品中的烷基酚聚氧乙烯醚[J]. 印染助剂,2015,32(6):50-52.
- [17] 刘欣,谷明生,河合富佐子. 正相高效液相色谱法分离检测壬基酚和短链壬基酚聚氧乙烯醚[J]. 分析化学,2005,33(8):1189-1191.
- [18] 孙艺,吴天伟,崔蓉,等. 高效液相色谱法测定动物组织中壬基酚、辛基酚和 2,4-二叔丁基酚[J]. 中国卫生检验杂志,2016,26(15):2164-2167.
- [19] Petrie B, McAdam E J, Whelan M J, et al. The determination of nonylphenol and its precursors in a trickling filter wastewater treatment process [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry,2013,405(10):3243-3253.
- [20] 彭莺,吴治将,黎军,等. 高效液相色谱质谱联用法测定洗涤用品中的壬基苯酚聚氧乙烯醚和辛基苯酚聚氧乙烯醚[J]. 顺德职业技术学院学报,2014,12(3):23-27.
- [21] 李小莹,李琼,刘华鼎. 高效液相色谱-串联质谱法检测玩具中的壬基酚和辛基酚[J]. 广东化工,2016,43(14):212-213.
- [22] 宁洁,李帮锐. 在线捕集消除本底-超高效液相色谱-串联质谱法测定婴幼儿辅助食品中双酚 A 和壬基酚[J]. 中国卫生检验杂志,2016,26(14):1983-1986.
- [23] 刘玲君,何香婷,赵君,等. 高效液相色谱-串联质谱法测定奶粉中的壬基酚[J]. 中国乳品工业,2016,44(6):46-47.
- [24] 李翔宇,舒敏,陆姝欢,等. LC-MS-MS 法测定包装材料中壬基酚含量及其迁移量[J]. 中国食品添加剂,2016(8):172-176.
- [25] 曲双双,肖光辉,刘婷,等. UPLC-MS/MS 法同时测定婴幼儿配方奶粉中的壬基酚和双酚 A [J]. 中国食品添加剂,2016(8):185-190.
- [26] 林奕云,郑家概,付强,等. DSPE-UPLC-MS/MS 测定畜禽产品中壬基酚和双酚 A [J]. 食品工业,2016,37(6):279-284.
- [27] 刘秀清. 婴幼儿配方乳粉中壬基酚污染检测与风险控制[J]. 现代农业科技,2016(21):260-261.
- [28] 吴维吉,李旭,刘佳,等. 气相色谱串联质谱法测定植物油中壬基酚[J]. 粮油食品科技,2016,24(6):67-70.

(编辑:周婷)