

氧弹燃烧离子色谱法测定 PP 类塑料制品中全氟辛烷磺酸

田玉平, 张笑旻

(上海市计量测试技术研究院, 上海 201203)

摘 要:报道了聚丙烯(PP)类塑料制品中全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)的快速检测方法,样品经液氮冷冻粉碎,准确称取一定量粉碎样品于样品坩埚中,氧弹燃烧,3.2 mmol/L Na_2CO_3 -1.0 mmol/L NaHCO_3 吸收液吸收燃烧释放的氟化物,离子色谱法测定。该方法准确、重复性好、操作简单,能够满足发达国家及地区关于 PFOS 的相关限量指令要求,与液相色谱串联质谱法测定结果比较,误差小于 10%。

关键词:氧弹燃烧法;离子色谱法;塑料制品;全氟辛烷磺酸

中图分类号:O 657.75 **文献标志码:**A

文章编号:0367-6358(2010)03-0140-03

Determination of PFOS in PP Plastics by Oxygen Flask Method Coupled with IC

TIAN Yu-ping, ZHANG Xiao-min

(Shanghai Institute of Measurement and Testing Technology, Shanghai 201203, China)

Abstract: A new rapid method for determination of PFOS in PP plastics was reported in this paper. The sample was first cooled in liquid nitrogen and then smashed. The sample was weighed in a crucible and then filled with oxygen and ignited. The released fluorinated surfactant was absorbed using a solution of 3.2 mmol/L Na_2CO_3 -1.0 mmol/L NaHCO_3 , and detected by ion chromatography. The method is simple, quick and accurate, and it meets the requirements of related regulations.

Key words: oxygen flask method; IC; plastic products; PFOS

全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)是一种重要的全氟表面活性剂,广泛用于各类人们日常生活必需品中,分子式为: $\text{C}_8\text{HF}_{17}\text{O}_3\text{S}$ 。研究表明 PFOS 具有很高的生物蓄积性和多种毒性^[1-3],属于国际 POPs 公约组织所定义的持久性有机污染物(简称 POP)、持久累积毒性物(简称 PBT)类物质。世界发达国家或地区相继出台了禁用或限制 PFOS 的指令,2006 年 10 月 24 日,欧盟议会正式通过决议,欧盟市场上销售成品和半成品中使用 PFOS 浓度或质量不得等于或超过 0.1%。

目前文献报道 PFOS 的检测方法多采用高效液相色谱串联质谱法^[4-6]。串联质谱分析 PFOS 灵敏度高,但是串联质谱仪不仅价格昂贵,维护、运营成本高,对操作人员的要求高,且需要进行复杂的前处理^[7-10]。氧弹燃烧离子色谱法是将有机物在充满 O_2 的燃烧瓶中进行燃烧,产物被吸收液吸收后,离子色谱测定。

PFOS 在充满高纯氧的燃烧瓶中燃烧,氟元素转变为氟离子,经吸收液吸收,离子色谱测定,根据氟元素占 PFOS 的质量分数计算 PFOS 的含量。该

收稿日期:2009-08-12;修回日期:2010-02-20

基金项目:上海市质量技术监督局(2008 TB T014)

作者简介:田玉平(1979~),女,江苏人,硕士,主要研究标准物质的研制、色谱质谱联用技术。E-mail:tianyp@simt.com.cn, Tel:

021-38839800 ×35106

方法前处理简单、重复性好,能够满足世界各国关于PFOS限用指令的要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:液氮冷冻粉碎机(Sepx 6850 Freezer/Miller);氧弹装置(南京大展机电技术研究所);离子色谱(Metrohm, MIC-7);离子色谱柱(Metrosep A supp 5, 200 ×4.0 mm, 5 μm)。

试剂:PFOS(Aldrich,纯度99.0%);F⁻标准溶液(国家二级标准物质,GBW(E)081222,1.0 mg/mL);其余所用试剂为市售分析纯。

1.2 标准曲线的制备

分别准确移取1.0、2.0、4.0、5.0、10 mL的1.0 mg/mL的F⁻标准溶液于100 mL容量瓶中,分别以3.2 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃溶液定容至刻度,则工作溶液浓度分别为:10.0、20.0、40.0、50.0、100.0 μg/mL。

将配制好的标准品分别置于离子色谱样品管中,自动进样器分别吸取20 μL进样分析,3.2 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃为淋洗液,以F⁻的峰面积对浓度作图,得工作曲线。

1.3 样品前处理

1.3.1 样品前处理

PP塑料制品先手动破碎成小颗粒,称取2~3 g放入冷冻粉碎机专用筒内,加入震动棒,两端加盖;把冷冻粉碎机专用筒放入粉碎机内,加入液氮,制冷10 min以上(一次可制冷4个),按照预冷3 min-粉碎3 min-间隔等待2 min-粉碎3 min的程序粉碎样品。粉碎后的样品为粉尘状,并将其置于自封袋内保存。

1.3.2 氧弹燃烧

准确称取粉碎样品1.00 g置于放有脱脂棉的样品坩埚中,容量瓶量取25 mL的3.2 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃吸收液于氧瓶中,系好铂丝,盖好氧瓶,持续充入高纯氧气2 min后停止加压,排除氧瓶内的气体,重新充入氧气2 min,重复该步骤两次,点火,燃烧5 min,待吸收液吸收燃烧产物20 min,期间摇匀氧瓶数次。

1.3.3 离子色谱分析

将吸收液按1.2标准曲线离子色谱相同的分析条件进行测定,并由工作曲线计算F⁻的含量,根据氟元素占PFOS的质量分数计算PFOS的含量。

2 结果与讨论

2.1 定量标准曲线

按1.2方法,离子色谱测定F⁻的标准溶液,以

F⁻的峰面积对浓度作图,得工作曲线为: $y = 0.0066A + 0.93$, $r = 0.9999$ 。

2.2 离子色谱淋洗液的选择

由于PP塑料基体复杂,为了使氧弹燃烧的产物吸收后能够在离子色谱仪分离完全,分别以1.6 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃、3.2 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃、4.0 mmol/L Na₂CO₃-3.2 mmol/L NaHCO₃作为离子色谱淋洗液,所得F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻等的分离谱图见图1。图1a为1.6 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃作为淋洗液,F⁻、Cl⁻等出峰时间太晚;图1b为3.2 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃作为淋洗液,各离子出峰时间适当,分离度好;图1c以4.0 mmol/L Na₂CO₃-3.2 mmol/L NaHCO₃为淋洗液,各离子分离不完全。实验使用3.2 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃作为离子色谱的淋洗液。

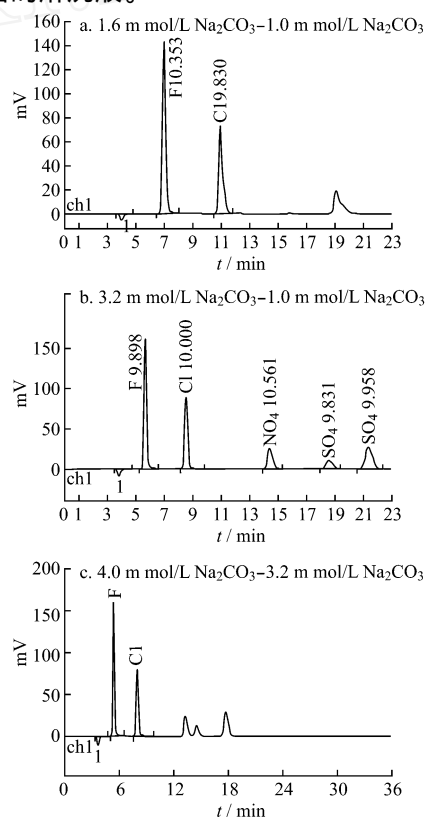


图1 淋洗液谱图

2.3 吸收液的选择

称取1.00 g粉碎样品,加入PFOS标准品1.0 mg,分别以水及3.2 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃作为吸收液,各平行5份,按1.3方法测定,结果见表1所示。由表1可知,水作为吸收液时的回收率较低,试验以3.2 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃作为吸收液。

表 1 不同吸收液的测定结果/ %

项目	1	2	3	4	5	平均值
水(回收率)	50.1	38.5	42.3	53.8	46.9	46.3
3.2 mmol/L Na ₂ CO ₃ -1.0 mmol/L NaHCO ₃ 溶液(回收率)	85.7	84.6	90.1	92.1	88.7	88.3

2.4 吸收时间的优化

3.2 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃ 吸收液吸收燃烧产物的时间分别为 10、20、30、40 min 及过夜,各平行 2 份,其余分析条件按 1.3,检测结果见表 2 所示。由表 2 可知,当吸收时间为 20 min 时吸收液达到饱和,试验以 20 min 作为吸收液的吸收时间。

表 2 不同吸收时间的测定结果/ %

时间/ min	10	20	30	40	过夜
回收率 1	74.3	87.7	85.9	86.7	84.9
回收率 2	68.9	89.5	90.3	90.5	88.8
平均值	71.6	88.6	88.1	88.6	86.8

2.5 空白试验

未加入样品及称取粉碎的 PP 塑料制品 1.00 g,各平行测定 2 份,均按 1.3 的实验方法测定,实验谱图如图 2 所示。由谱图可知实验环境及基体 PP 塑料样品未引入 F⁻ 干扰。

2.6 方法回收率

称取 1.00 g 粉碎样品,加入 PFOS 标准品 1.0 mg,平行 7 份,按 1.3 方法测定,结果见表 3 所示。

2.7 实际样品分析

称取 1.00 g 粉碎塑料样品,平行 3 份,按 1.3 方法测定,结果见表 4 所示。称取粉碎样品 0.2000 g 平行 3 份,加入甲醇 50 mL 超声波提取

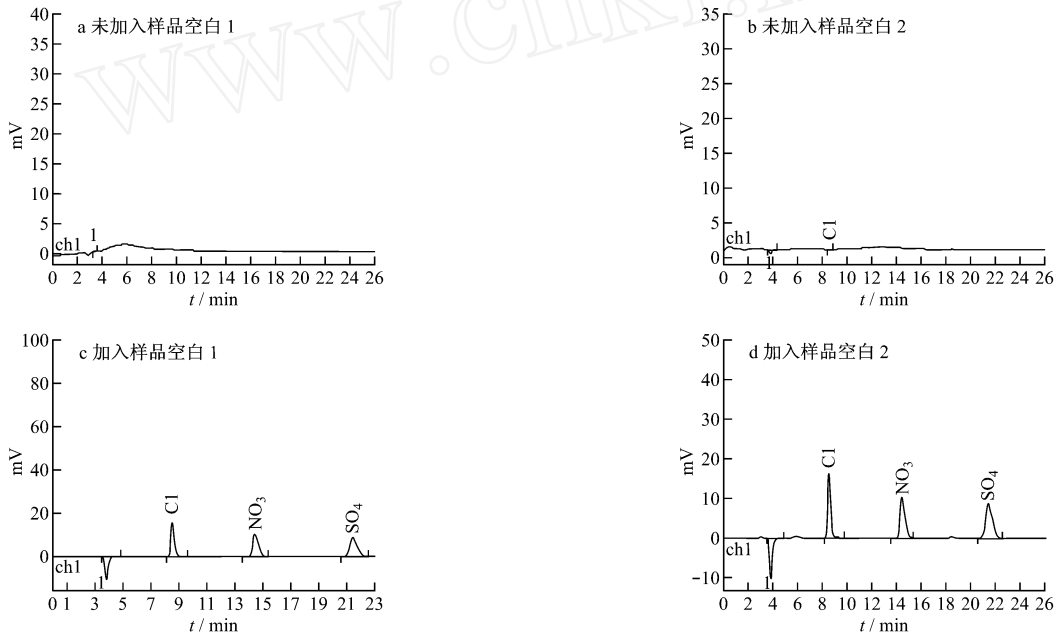


图 2 空白试验谱图

表 3 回收率实验

项目	1	2	3	4	5	6	7	平均值	RSD/ %
回收率 %	89.3	86.8	90.6	87.5	85.9	89.9	92.3	88.9	2.3

30 min,离心机高速离心 15 min,0.25 μm 的过滤膜过滤,高效液相色谱串联质谱法测定,检测结果见表 4 所示。由表 4 可知,氧弹燃烧离子色谱法测定 PP 类塑料制品中全氟辛烷磺酸结果与 LC-MS/MS 法测定的结果一致。

3 结果与讨论

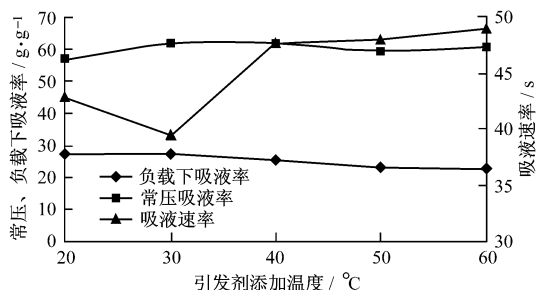
氧弹燃烧离子色谱法测定 PP 类塑料制品中 PFOS,仪器设备简单、操作容易、重复性好,能够满

表 4 实际样品分析/μg · g⁻¹

氧弹法测定 PFOS		LC-MS/MS 法测定 PFOS
1	871	817
2	886	821
3	893	824
平均值	883	821
误差/ %	7.3	

(下转第 175 页)

着物料体系温度的逐步升高,引发剂分解速率加快,聚合反应急剧进行,反应热在短时间内难以散发,容易使所制备的树脂相对分子质量小且分布不均匀,导致了产品在负荷下吸液率的降低。但是在常压下树脂吸液率基本上不受影响。

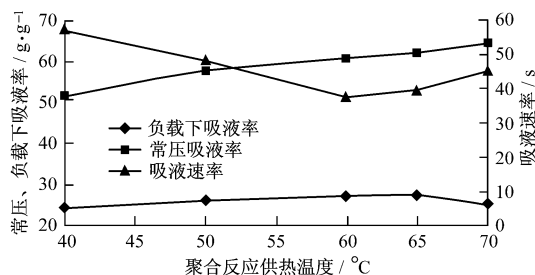


反应物料供热水浴温度 65 °C,酸碱中和度 75 %,引发剂 0.21 %,交联剂 0.35 %

图3 引发剂添加温度对SAP产品性能的影响

2.4 反应物料体系供热水浴温度对SAP性能的影响

从图4可知,当外部供热水浴温度为70 °C时,所制得的SAP常压吸液率最高为61 g/g。这是由于水浴温度比较低时,引发剂分解速率慢,引发诱导期长,反应积累到一定阶段会突然爆聚,且交联密度低,不能使树脂形成有效的三维网络结构,故常压和负载下的吸液率均比较低。随着供热的水浴温度升高,体系粘度下降,单体易于分散,而且有利于引发剂的分解,单体转化率高,从而使树脂在负载下及常压吸液率上升。但供热水浴温度过高容易产生爆聚和局部产物的自交联,产生小分子物质,从而导致负载下吸液率的降低。



引发剂添加时物料体系温度 30 °C,酸碱中和度 80 %,引发剂 0.21 %,交联剂 0.35 %

图4 单体物料外部供热温度对SAP产品性能的影响

3 结论

从上述的研究中可知,水溶液法氧化还原引发体系制备丙烯酸-丙烯酸钠型的高吸水性树脂,当外部供热水浴温度为65 °C,引发剂添加时,物料体系温度为30 °C时,聚合反应运行比较平稳,所制的SAP产品性能较优,其常压吸液率、负载(2 kPa)吸液率及吸液速率可分别达到61 g/g和27 g/g,吸液速率为35 s。满足SAP在日用卫生制品中的应用。并且聚合反应在此条件下运行,对于SAP工业化设备的投资费用来说,可以有较高的空间-时间产率。

参考文献:

- [1] 徐兆瑜. 宁夏石油化工[J], 2002, (2): 4-8.
- [2] 庄志军, 罗志臣, 齐志国, 等. 吉林化工学院学报[J], 2006, 23(3): 13-15.
- [3] 王乐明, 李小红, 张克举, 等. 胶体与聚合物[J], 2007, 25(1): 31-33.
- [4] 路建美, 朱秀林, 等. 合成化学[J], 1994, 2(3): 272-275.
- [5] 周柳茵, 王月珍, 邵华德, 等. 化学世界[J], 2007, 48(12): 748-750.

(上接第142页)

足世界各国关于PFOS限用指令的要求。

参考文献:

- [1] 曲燕, 张超杰, 李飞, 等. 环境污染与防治[J], 2007, 29(11): 848-853.
- [2] Schroder H F. Journal of Chromatography A [J], 2003, 1020(1): 131-151.
- [3] Berthiaume J, Wallace K B. Toxicology Letters [J], 2002, 129(1/2): 23-32.
- [4] 陈红梅. 有机氟工业[J], 2008, (4): 53-58.
- [5] 王利兵, 吕刚, 冯智劼, 等. 色谱[J], 2007, 25(1):

115-116.

- [6] 于徊萍, 卢利军, 张代辉, 等. 纺织学报[J], 2008, 29(5): 80-83.
- [7] 周庆, 张满成, 卢宇飞, 等. 环境科学与技术[J], 2008, 31(7): 44-52.
- [8] 郭睿, 蔡亚岐, 江桂斌, 等. 化学进展[J], 2006, 18(6): 808-813.
- [9] 张倩, 张超杰, 周琪, 等. 四川环境[J], 2008, 25(4): 11-12.
- [10] Michael S Y, K Van Tran. 环境化学[J], 2007, 26(1): 119-121.