自制苯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物与 PEG20M 复合萃取涂层 用于洗涤制品中 1,4-二氧杂环己烷的测定

陈国良, 李小龙, 隋丽丽

(齐齐哈尔大学化学化工学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要 采用顶空固相微萃取-毛细管气相色谱联用技术测定了洗涤制品中的 1,4-二氧杂环己烷。使用自制的萃取头(苯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物与 PEG20M 复合)于顶空平衡温度 80 °C 下萃取样品 40 min。萃取物用内壁涂有 SE-30 固定液的石英毛细管柱分离,外标法定量。1,4-二氧杂环己烷含量为 0.35 ~ 120 $\mu\text{g/g}$ 时,其峰面积与含量呈良好的线性关系($r=0.9998$);回收率为 98.7% ~ 102%;相对标准偏差($n=5$)为 9.33%。

关键词 复合涂层(complex coating);顶空固相微萃取(HS-SPME);气相色谱(GC);洗涤制品(detergent chemicals);1,4-二氧杂环己烷(1,4-dioxane)

中图分类号:O658 文献标识码:B 文章编号:1000-8713(2007)02-0286-02 栏目类别:技术与应用

在聚氧乙烯类表面活性剂生产过程中,伴随着 1,4-二氧杂环己烷副产物的生成。目前,我国的洗发香波、沐浴露、洗面奶、洗洁精、洗衣粉等多种化妆品、洗涤品中使用聚氧乙烯醚类表面活性剂^[1]。1,4-二氧杂环己烷被人体吸入后,产生蓄积,损害肝、肾等多个器官,它的存在会给人们的健康造成危害^[2]。化妆品卫生标准中规定 1,4-二氧杂环己烷为禁用物质^[3],而其他洗涤类物质尚无 1,4-二氧杂环己烷含量的规定^[4,5]。表面活性剂、化妆品及环境样品中 1,4-二氧杂环己烷的检测方法已有报道^[6-10],这些方法各有特点。对于这种基体复杂样品中的痕量挥发物质,选择固相微萃取(SPME)方法富集,然后用毛细管气相色谱分离和测定比较理想。本文自制了苯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(苯丙共聚物)与聚乙二醇-20M(PEG20M)的复合涂层萃取头,采用顶空固相微萃取-毛细管气相色谱法测定了多种含有聚氧乙烯醚表面活性剂产品中的 1,4-二氧杂环己烷残留量,取得了满意的结果。自制的复合涂层与商品 PEG20M 涂层比较,热稳定性好,不易脱落,大大提高了使用寿命。对于固相微萃取涂层的发展及洗涤制品的质量监督具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC 112A 型气相色谱仪、氢火焰离子化检测器(上海分析仪器厂)。石英纤维(100 μm , 武汉邮政科学研究所),SPME 萃取头(PEG 65 μm , 美国 Supelco 公司),XTS2022 型显微镜(北京泰克公司)5 μL 微量注射器,不锈钢毛细管(内径 0.47 μm 和 0.72 μm),SPME 装置(自制),15 mL 具塞顶空瓶(安谱科学仪器公司)。具有磁力搅拌的电热恒温

水浴锅(自行组装)。苯乙烯、丙烯酸乙酯、氯仿、甲苯、氯化钠、1,4-二氧杂环己烷均为分析纯。PEG20M 色谱固定液。洗涤剂样品购自市场。

1.2 实验方法

1.2.1 自制 SPME 装置及萃取头性能的测试

涂层的制备:通过溶剂聚合制成苯乙烯-丙烯酸乙酯聚合物(苯乙烯质量分数为 70%)。称取一定量的苯丙共聚物和 PEG20M(质量比为 1:3),溶于氯仿和甲苯(体积比为 1:1)混合溶剂中,配成一定浓度的溶液。取 15 cm 长石英纤维,将其表面的聚酯保护层用浓硫酸除去。将处理好的石英纤维插入甲苯溶液中,经多次涂渍、干燥,制成具有 60 μm 涂层厚度的萃取头。涂层厚度及均匀性用显微镜观察。将微量进样器内芯取出,去掉进入汽化室部分的不锈钢外套管,再将玻璃管内的不锈钢套管取出,在 3.5 μL 刻度处断开玻璃管,与不锈钢毛细管组成 SPME 装置。

涂层耐温性能测试:将色谱检测器灵敏度及记录仪灵敏度均调在最高档,使用空色谱柱,将柱温设置为 250 °C,然后将自制萃取头插入气相色谱汽化室,从 150 °C 开始,每升温 5 °C 恒温 1 min,升至 250 °C,观察色谱基线变化情况。取出萃取头后,用红外光谱测试涂层结构。

涂层与石英纤维结合性能的测试:将萃取头置于 70 °C 含水顶空瓶的上部,1 h 后取出,将其倒挂于 250 °C 烘箱中 1 h,观察涂层状态。再将此萃取头插入水中,室温下浸泡 1 h,取出后将其倒挂于 250 °C 烘箱中 1 h。反复操作 5 次,观察涂层状态。

1.2.2 1,4-二氧杂环己烷标准溶液的配制

称取 1,4-二氧杂环己烷 100 mg,加水溶解并定容至 100 mL。取此溶液 10 mL,加水定容至 100

mL,得到 100 mg/L 1,4-二氧杂环己烷标准溶液准。

1.2.3 色谱条件

石英毛细管柱:28 m×0.32 mm×0.4 μm 内壁涂有 SE-30 固定液;柱温 120 ℃;汽化室温度 180 ℃;检测器温度 180 ℃。载气为氮气,流速 40 mL/min;氢气流速 40 mL/min,空气流速 250 mL/min;分流进样,分流比为 16:1,萃取头解吸 2 min。进样 3 min 后,反吹 4 min,使重组分排出。

1.2.4 标准曲线的制作

分别量取 1,4-二氧杂环己烷标准溶液 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 mL 于 15 mL 顶空瓶中,加入 0.5 g 氯化钠和自制不含 1,4-二氧杂环己烷的洗涤制品 1.0 g,加蒸馏水至 6 mL,加入磁力搅拌子后盖紧瓶塞,密封好。在 80 ℃ 恒温水浴中加热,在电磁搅拌下将 SPME 萃取头插入顶空瓶中顶空萃取 40 min,取出后立即插入气相色谱汽化室中于高温下解吸 2 min。分别测定标准溶液的色谱峰面积,以峰面积对质量浓度作图,制得标准曲线。

1.2.5 样品分析测定

将 1.00 g 待测样品加至 15 mL 顶空瓶中,再加入 0.5 g 氯化钠和磁力搅拌子,加水至 6 mL,以下操作同“1.2.4”节。与标准溶液的色谱图比较,根据保留时间定性,峰面积外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 萃取头性能

耐热性能试验时色谱基线平直,说明萃取头涂层在 150~250 ℃ 无分解现象发生;红外光谱证明其结构无变化;与石英纤维结合性能测试结果说明涂层不易脱落,耐水性强。通过商品 PEG20M 涂层(65 μm)与自制涂层(60 μm)对 1,4-二氧杂环己烷溶液(10 μg/g)的测定,考察了涂层的萃取效果。自制萃取头与商品萃取头性能的比较见表 1。

表 1 自制萃取头与商品 PEG20M 萃取头性能比较

萃取头性能	自制萃取头	商品萃取头
使用温度/℃	250	250
使用次数	70(未脱落)	14(脱落)
色谱峰基线	稳定	稳定
1,4-二氧杂环己烷峰高/mV	0.37	0.33

2.2 萃取温度的选择

实验比较了从 60 到 90 ℃ 之间的不同水浴温度对 1,4-二氧杂环己烷标准溶液的 SPME 萃取效果的影响。在相同的平衡时间内,温度在 80 ℃ 时萃取效果最好。

2.3 萃取时间的选择

在一定的萃取温度条件下,比较了不同萃取时间(20~50 min)对萃取效果的影响。当萃取 40 min 时,萃取量达到最大。

2.4 线性范围与检出限

根据实际样品中 1,4-二氧杂环己烷的含量配制系列标准溶液,其含量为 0.35~120 μg/g 时线性良好($r=0.9998$),回归方程为 $A=0.02C+0.001$ (A :峰面积, mV·s; C :含量, μg/g)。以 $S/N=3$ 计,1,4-二氧杂环己烷的检出限为 0.35 μg/g。

2.5 精密度及回收率

取同一样品作精密度测定。取 1.00 g 试样按“1.2.4”节进行测定 5 次,其相对标准偏差为 9.33%。取 1# 洗洁精样品做加标回收测定,加标回收率为 98.7%~102%。

2.6 样品测定

对市售的不同种类的洗涤剂样品进行分析,每个样品平行测定 3 次,结果见表 2。

表 2 样品测定结果($n=3$)

样品名称	产品批号	1,4-二氧杂环己烷含量/(μg/g)
洗发露 1	33021864BE	6.50
洗发露 2	20030216	335
洗发露 3	2003D812MF12S	23.5
洗发露 4	20030406CK220502	46.5
洗发露 5	20030528	3332.2
洗洁精 1	20061007B084	23.3
洗洁精 2	20020731	61.6
洗洁精 3	A2051301	20.87
沐浴露	2004051130AGT3	未检出
美白洁面乳	20050318	9.2
营养洗面奶	2004112876	256.4
祛痘洗面奶	20040718445	25.0
消痘平疤洁面乳	20020508YGL20020505	23.8

参考文献:

- [1] 李东光. 实用洗涤剂生产技术手册. 北京:化学工业出版社, 2001:7
- [2] 王鹏,柳玉红,高燕琳,赵旭东. 环境与健康杂志,2002,19(1):37
- [3] GB7916-87
- [4] GB9985-88
- [5] QB/T13171-2004
- [6] 奚星林,钟崇泳,陈捷,黄华军. 中国卫生检验杂志,2003,13(4):452
- [7] 袁雪芬,张晓伟. 中国公共卫生,2002,18(2):214
- [8] 张智宏,孙晓娟. 色谱,1998,16(3):244
- [9] 马健,钱春美,陈建华. 表面活性剂工业,2000(2):41
- [10] 王超,王星,季美琴,陈伟,蔡天培,刘娟. 质谱学报,2005,26(4):254