

有机脱模剂中多环芳烃的高效液相色谱测定

杨左军, 王成云*, 顾浩飞, 郑文丽, 刘丽, 魏东, 王楼明

(深圳出入境检验检疫局, 深圳 518045)

摘要: 建立了有机硅类和金属皂类脱模剂中多环芳烃的高效液相色谱测定方法。方法所用色谱柱为多聚 C₁₈ (LC-PAH) 柱, 流动相为乙腈/水, 采用梯度淋洗方式, 开始时为体积分数 40% 乙腈, 28 min 后变为 82% 乙腈, 48 min 后变成 100% 乙腈, 保持 8 min。方法的线性范围为 0.10 ~ 200 mg/L。线性相关系数为 0.9993 ~ 1.0000, 平均回收率分别为 68.55% ~ 101.2% (有机硅类) 和 75.29% ~ 99.89% (金属皂类), 精密度 RSD 分别为 1.6% ~ 8.1% (有机硅类) 和 1.8% ~ 6.8% (金属皂类), 检出限 (S/N = 3) 分别为 0.05 ~ 0.10 mg/L (有机硅类) 和 0.05 ~ 0.20 mg/L (金属皂类)。该方法可以满足有机硅类和金属皂类脱模剂中多环芳烃的检测要求。

关键词: 脱模剂; 多环芳烃; 高效液相色谱

中图分类号: O657.7; TQ630.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2008)08-021-04

多环芳烃具有生物难降解性和累积性, 目前已经证实, 16 种多环芳烃是高致癌、致畸变、致突变的物质而被美国 EPA 列为优先考虑的污染物^[1]。多环芳烃广泛存在于石化产品中, 自 2005 年起, 我国出口到欧盟的电动工具多次因被检出多环芳烃总量超过 0.1% 而遭查扣, 德国政府还强制规定所有在德国销售的电动工具均必须经过检验以证明其不含有过量多环芳烃。

脱模剂在生产中用于防止橡胶或树脂与模具的粘着而使制品容易脱落, 有机脱模剂是最重要的脱模剂, 应用十分广泛, 为防止脱模剂中含有过量多环芳烃而导致产品中多环芳烃超标, 必须对脱模剂中多环芳烃进行测定, 但目前尚无检测脱模剂中多环芳烃的方法。为了应对欧盟的技术壁垒措施, 建立一套可以准确测定脱模剂中多环芳烃的检测方法就是十分有意义的。

目前分离和检测多环芳烃的主要方法有荧光分光光度法^[1]、毛细管柱 GC 法^[2]、HPLC 法^[3] 和 GC/MS 法^[4], 其中 HPLC 法具有不需要高温、对某些多环芳烃有较高的分辨率和灵敏度、柱后馏分

便于收集进行光谱鉴定的优点, 在多环芳烃的检测方面得到了广泛的应用。本文建立了一个采用高效液相色谱法测定有机脱模剂中多环芳烃的方法, 该方法线性范围广、灵敏度高, 可完全满足检测工作的需要。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

日本岛津公司 Shimadzu LC-10Avp 高效液相色谱仪, 配 LC-10Advp 四元泵、紫外二极管阵列检测器、多聚 C₁₈ (LC-PAH) 色谱柱、SL-HTC 自动进样器和 LCSolution 工作站软件。

16 种多环芳烃标准品均由美国 Supelco 公司提供。乙腈、正己烷均为色谱纯, 分别由 Merck 公司和 TEDIA 公司提供; H₃PO₄、NaCl、环己烷、CH₂Cl₂、二甲基亚砷均为分析纯, 均由广州化学试剂厂提供; 水为 Millipore-QRG 纯水系统的二次水。

多环芳烃标准溶液 (1.0 g/L): 用正己烷配制的贮备液, 使用时再用正己烷稀释至所需要的浓度。

* 收稿日期: 2007-04-13; 修订日期: 2007-07-26

基金项目: 国家质检总局科研 (2006B058) 项目资助

作者简介: 杨左军 (1966 -), 高级工程师; E-mail: wangchengyun2004@vip.sina.com

1.2 分析条件

LC-PAH 色谱柱(美国 Supelco 公司), 柱温 35 , 检测波长 210 nm, 采用梯度淋洗方式, 开始时, 流动相为 $V(\text{乙腈}) : V(\text{水}) = 40 : 60$, 28 min 后, 变为 $V(\text{乙腈}) : V(\text{水}) = 82 : 18$, 48 min 后, 变成 $V(\text{乙腈}) : V(\text{水}) = 100 : 0$, 保持 8 min。流速为 1.5 mL/min, 进样量为 20 μL 。

1.3 样品处理

取 1.0 g 左右有机硅样品, 用 10 mL 环己烷溶解后转移到分液漏斗中, 用 10 mL 经环己烷饱和的二甲亚砷萃取两次, 合并二甲亚砷相, 加入 40 g/L NaCl 溶液后, 再用 10 mL 环己烷反萃取两次。环己烷萃取液用 70 的 40 g/L NaCl 溶液洗涤 2 次。

取 1.0 g 左右金属皂样品, 置于分液漏斗中, 用 10 mL 水溶解, 振荡 5 min。加入 15 mL H_3PO_4 (1+9), 振荡 5 min。分别用 10 mL 环己烷萃取 2 次, 合并萃取液。分别用 10 mL 经环己烷饱和的二甲亚砷萃取 2 次, 合并二甲亚砷萃取液, 加入 40 g/L NaCl 溶液后, 再用 10 mL 环己烷反萃取 2 次。环己烷萃取液用 70 的 H_3PO_4 (1+9) 溶液洗涤 2 次。用氮气吹干洗涤后的萃取液, 用正己烷定容至 2 mL, 再用已活化的硅胶柱净化。过柱后, 先用 2 mL 正己烷淋洗, 弃去该淋洗液。然后用 $V(5 \text{ mL 正己烷}) : V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 3 : 2$ 淋洗, 收集该淋洗液, 用氮气吹至近干, 用与待测物浓度相近的内标溶液定容后, 进行液相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的确定

分别采用普通 C_{18} (Diamonsil C_{18}) 反相柱和经过特殊处理后的多聚 C_{18} (LC-PAH) 柱进行了实验, 实验表明, 采用普通 C_{18} 柱时, 16 种多环芳烃中萘烯和萘的色谱峰完全重合, 而苯并[a]芘和屈、苯并[b]荧蒹和苯并[k]荧蒹、二苯并[a,h]蒹和苯并[g,h,i]北(二萘嵌苯)这三对色谱峰没有完全分离, 而采用 LC-PAH 色谱柱时, 16 种多环芳烃能得到完全有效的分离。因此本文选择 LC-PAH 柱。

2.2 流动相的选择

分别采用水/乙腈、水/甲醇、水/甲醇/乙腈 3 种流动相梯度淋洗体系对 EPA 规定的 16 种 PAHs 进行分离, 实验表明, 以水/乙腈流动相梯度淋洗

体系对这 16 种多环芳烃的分离效果最佳, 均能达到基线分离, 故本文采用水/乙腈流动相梯度淋洗体系, 开始时为体积分数 40% 乙腈, 28 min 后变为 82% 乙腈, 48 min 后变为 100%, 保持 8 min 后再回到 40% 乙腈。

2.3 检测波长的确定

当检测波长为 210 nm 时, 各被测物灵敏度均较好。图 1 为选用 210 nm 作为检测波长时得到的液相色谱图。从图 1 可以清楚地看出, 16 种多环芳烃分离得相当好, 灵敏度也较高。

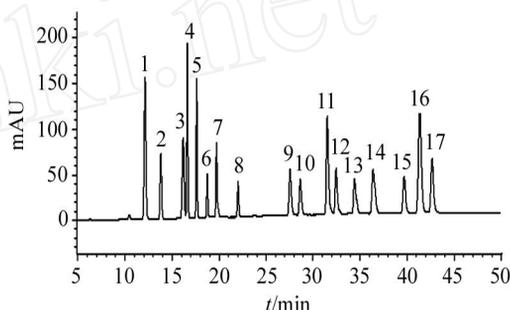


图 1 16 种多环芳烃标准样品典型液相色谱图

Fig. 1 Typical HPLC chromatograms of 16 kinds of PAHs standards

1- 萘; 2- 萘烯; 3- 芘; 4- 芴; 5- 菲; 6- 蒽; 7- 荧蒽; 8- 芘; 9- 苯并[a]蒽; 10- 屈; 11- 内标; 12- 苯并[b]荧蒽; 13- 苯并[k]荧蒽; 14- 苯并[a]芘; 15- 二苯并[a,h]蒽; 16- 苯并[g,h,i]北(二萘嵌苯); 17- 茚苯[1,2,3-c,d]芘

2.4 前处理条件的优化

2.4.1 消泡剂的选择 金属皂是高级脂肪酸盐类, 是一类表面活性剂, 溶解在水中会产生大量的泡沫。结果表明, 如不使用合适的消泡剂, 则用环己烷萃取时环己烷相与水相之间根本无法分开。加入 15 mL H_3PO_4 (1+9) 后, 则泡沫完全消失, 正己烷相与水相分离极好。有机硅脱模剂是高分子聚合物, 不会产生泡沫, 不需要使用消泡剂。

2.4.2 萃取溶剂的选择 据文献报道, 常采用环己烷、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等作为液体样品中多环芳烃的提取溶剂, 经过实验, 本文确定采用环己烷溶解样品后用二甲基亚砷提取多环芳烃, 提取液加入 40 g/L NaCl 溶液后, 再用环己烷进行反萃取。

2.4.3 萃取用溶剂前处理的影响 多环芳烃易溶于二甲基亚砷中, 且溶解度远大于在烷烃中的溶解度, 同时二甲基亚砷只微溶于烷烃, 因此用环

己烷溶解液体样品后, 选择用二甲基亚砜将溶解在环己烷中的多环芳烃萃取出来。

二甲基亚砜能微溶于烷烃, 为了观察这一因素对实验结果的影响, 分别采用经环己烷饱和和未经环己烷饱和的二甲基亚砜作为提取剂, 对 10 mg/L 的 16 种多环芳烃混合标样进行萃取, 观察其萃取效果, 结果表明, 除芴、苯并[b]荧蒹、苯并[a]芘、二苯并[a,h]蒹外, 其余 12 种多环芳烃用未经环己烷饱和的二甲基亚砜提取时, 提取率均稍低一些。因此采用经环己烷饱和的二甲基亚砜作为提取溶剂。

2.4.4 反萃取时 NaCl 质量浓度的影响 在用环己烷从二甲基亚砜中反萃取多环芳烃时, NaCl 的浓度有一定的影响。取 0、20、40 和 60 g/L NaCl 溶液进行实验。NaCl 质量浓度为 0 时, 结果发现很难分层, 萃取效果很差, 因此不予以考虑, 而其他 NaCl 均可较快实现分层。分别取 20、40、60 g/L NaCl 溶液, 对 10 mg/L 的 16 种多环芳烃混合标样进行萃取, 结果表明, 40、60 g/L NaCl 基本上均能达到相同的反萃取效果, 两者均高于 NaCl 20 g/L 的盐水。综合考虑, 选择使用 40 g/L NaCl 的盐水。

2.4.5 洗涤温度的影响 在反萃取后的环己烷中还含有少量二甲基亚砜, 由于二甲基亚砜在高效液相色谱图中会抬高基线, 因此必须除去环己烷中的二甲基亚砜。分别用常温(约 25)、40 和 70 的洗涤液 10 mL 洗涤环己烷萃取液 2 次, 结果发现 70 的洗涤液能达到较好的洗涤效果, 其他温度时均不能完全将二甲基亚砜脱除。因此, 选择用 70 以上温度的洗涤液洗涤环己烷萃取液。但洗涤温度也不能过高, 否则会导致部分沸点较低的多环芳烃的回收率会明显下降。

2.4.6 氮气吹干的影响 取用环己烷配制的 10

mg/L 各多环芳烃浓度的混标 1 mL, 用氮气吹干后, 再用 1 mL 正己烷定容, 测定其峰面积, 并与用正己烷配制的同样浓度的混标的峰面积进行比较, 实验结果表明, 这一过程的回收率相当好, 除易挥发的萘的回收率稍低外, 其余 15 种多环芳烃基本上均没有损失。

2.4.7 净化 样品经二甲基亚砜萃取和环己烷反萃取后, 萃取液尚残留有少量杂质, GC/MS 分析结果表明杂质主要是脂肪酸酯或低相对分子质量的有机硅, 它们对多环芳烃的测定有严重干扰, 因此必须采用固相萃取的方式进行净化。

根据文献报道, 净化多环芳烃大多采用硅胶柱、中性氧化铝柱、硅藻土柱以及 C₁₈ 柱进行净化, 分别用上述净化柱进行对比实验, 均使用正己烷、正戊烷等非极性溶剂和 CH₂Cl₂、丙酮等极性溶剂进行淋洗, 结果表明硅胶柱的净化效果最佳。

淋洗实验结果表明, 采用正己烷淋洗时, 可将硅氧烷、脂肪酸酯等杂质除去, 而此时多环芳烃被留在固定相上。分别取 10 份 1 mL 10 mg/L 的多环芳烃的混标溶液, 过硅胶柱后, 先均用 2 mL 淋洗, 弃去该淋洗液。然后分别用 1、2、3、4、5、6、8、10、15 mL V(正己烷) V(CH₂Cl₂) = 3 2 进行淋洗, 淋洗液用氮气吹干后再用 1 mL 正己烷定容, 进行液相色谱分析。结果表明, 当淋洗体积为 5 mL 时, 回收率均已达到 99.9%, 说明此时已淋洗完全。因此本文选定的淋洗体积为 5 mL。

2.5 线性关系和检出限

经实验, 多环芳烃浓度与响应值有良好的线性关系, 采用在空白样品中加入标样进行实测的方法, 在 S/N = 3 的条件下, 确定测定各化合物的检出限, 结果列于表 1。

表 1 16 种多环芳烃的线性关系及检出限

Tab. 1 The linear regression equations and detection limits of 16 kinds of PAHs (mg/L)

组分	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数	检出限 ^a (mg/L)	检出限 ^b (mg/L)
萘	0.099 - 99	y = 178447 + 50339	0.9999	0.05	0.05
芴烯	0.096 - 96	y = 78578 + 8406	0.9999	0.08	0.05
芴	0.12 - 120	y = 94574 + 35318	0.9999	0.08	0.08
芴	0.108 - 108	y = 135577 + 123059	0.9995	0.05	0.05
菲	0.10 - 94	y = 117516 + 21967	1.0000	0.10	0.05

续表 1 (Continued Tab. 1)

组分	线性范围 /(mg/L)	线性方程	相关系数	检出限 ^a /(mg/L)	检出限 ^b /(mg/L)
蒽	0.119 - 119	$y = 34610 - 19093$	0.9996	0.10	0.10
荧蒽	0.111 - 111	$y = 134560 + 285794$	0.9993	0.10	0.10
芘	0.10 - 100	$y = 38689 - 8787.6$	0.9993	0.10	0.10
苯并[a]蒽	0.114 - 114	$y = 71687 - 2842.8$	0.9999	0.10	0.20
屈	0.10 - 98	$y = 65130 - 1433.9$	0.9999	0.10	0.20
苯并[b]荧蒽	0.10 - 90	$y = 86959 + 2523.3$	0.9999	0.10	0.10
苯并[k]荧蒽	0.10 - 90	$y = 121744 + 859.3$	1.0000	0.10	0.10
苯并[a]芘	0.12 - 120	$y = 91308 + 859.3$	1.0000	0.08	0.10
二苯并[a,h]蒽	0.118 - 118	$y = 63414 + 92.835$	1.0000	0.10	0.10
苯并[g,h,i]北(二萘嵌苯)	0.154 - 154	$y = 158789 + 17864$	1.0000	0.05	0.10
茚并[1,2,3-c,d]芘	0.10 - 200	$y = 116756 - 60779$	0.9999	0.10	0.10

注: a 为有机硅脱模剂; b 为金属皂类脱模剂

2.6 精密度实验

在实际样品中加入不同添加水平的混标, 添加水平分别为 1、5、10 mg, 按 1.4 所述方法进行处理后进行分析, 内标法定量, 每个添加水平单独测定 7 次, 结果表明, 对于金属皂类脱模剂和有机硅类脱模剂, 其 RSD 值均为 1.6% ~ 8.1%。

2.7 回收率实验

采用在实际样品中加入一定量的多环芳烃混标的方式进行回收率实验, 按 1.4 所述方法进行, 每个添加水平单独测定 7 次。结果表明, 在有机硅脱模剂中多环芳烃的平均回收率为 68.55% ~ 101.2%, 其 RSD 值为 2.2% ~ 7.6%, 在金属皂脱

模剂中多环芳烃的平均回收率为 75.29% ~ 99.89%, 其 RSD 值为 2.7% ~ 5.7%。除易挥发的萘、芴烯、芴的回收率较低外, 其余多环芳烃的回收率均令人满意。

参考文献

- [1] 刘少民, 陶宇, 戴亚等. 中国烟草科学, 2002, (2): 15
- [2] Simko P. J Chromatogr B, 2002, 770: 3
- [3] Sun F, Littlejohn D, Gibson M D. Anal Chim Acta, 1998, 364: 1
- [4] Coutant R W, Brown L, Chuang J C. Atmos Environ, 1988, 22(2): 403

HPLC determination of PAHs in organic mold-release agent

YANG Zuojun, WANG Chengyun*, GU Haofei, ZHENG Wenli, LIU Li, WEI Dong and WANG Louming (Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045), Fenxi Shiyanshi, 2008, 27(8): 21 ~ 24

Abstract: A HPLC method was established to determine the contents of PAHs in silicone mold-release agent and salts of fatty acids. The analysis was carried out in a reversed-phase polymer C₁₈ (LC-PAH) column by gradient elution with acetonitrile/water as the mobile phase. The content of acetonitrile was 40% in the beginning, then changed to 82% after 28 mins, and varied to 100% after 48 mins, and maintained for 8 mins. The linear range was 0.10 to 200 mg/L with correlation coefficients of 0.9993 to 1.0000. The average recoveries varied from 68.55% to 101.18% for silicone mold-release agent and 75.29% to 99.89% for salts of fatty acids, and the relative standard derivations ranged from 1.6% to 8.1% for silicone mold-release agent and from 1.8% to 6.8% for salts of fatty acids, respectively. The limits of detection were 0.05 to 0.10 mg/L for silicone mold-release agent and 0.05 to 0.20 mg/L for salts of fatty acids at S/N = 3. This method could satisfy the demand of analysis of PAHs in silicone mold-release agent and salts of fatty acids.

Key words: HPLC; PAHs; Mold-release agent