

一种测量固体环氧树脂中双酚 A 含量的方法

张 涛 (中石化巴陵石油化工有限公司, 湖南 岳阳 414014)

摘要: 双酚 A [2,2-二(4-羟基苯基)丙烷] 是生产双酚 A 型固体环氧树脂的一种前体物质, 同时也是一种环境激素类物质。根据现有的实验条件建立了一种测量固体环氧树脂中双酚 A 含量的方法, 重点探讨了萃取条件的选择, 采用液相色谱法, 检测器为 vwd (可变波长扫描紫外检测器)、检测波长 278nm, 分离柱 C₁₈, 流动相为乙腈/水=50/50 (V/V), 流速为 1.000mL/min, 柱温为 40℃。平行实验的平均偏差 0.889mg/kg, RSD=0.047%, 加标回收率在 94.1%~104.3%, 测量范围 5~100mg/kg。方法操作简便, 实验数据准确可靠。

关键词: 固体环氧树脂; 双酚 A; 液相色谱; 萃取 流动相

0 引言

双酚 A 是一种环境内分泌干扰物质, 又称环境激素类物质。由于具有与雌激素相类似的作用, 双酚 A 能由食物链进入生物体内并与雌激素受体相互作用, 干扰正常激素在机体内的产生、释放、运输、代谢等作用, 从而影响生物的生殖、免疫神经等功能, 因此对生物体具有较强的致畸性、致突变性和致癌性, 已经被一些国家列入优先污染物的黑名单。2008 年 10 月 18 日, 加拿大宣布双酚 A 为有毒化学物质, 由此成为世界上第一个将双酚 A 列为有毒化学物质的国家, 并禁止在婴儿奶瓶的制作过程中使用双酚 A。2013 年 3 月, 瑞典法典公布了法规 SFS 2012:991, 禁止 3 岁以下儿童食品包装涂料和涂层中含双酚 A (BPA)。2011 年 5 月 30 日, 我国卫生部等 6 部门对外发布公告称, 鉴于婴幼儿属于敏感人群, 为防范食品安全风险, 保护婴幼儿健康, 禁止双酚 A 用于婴幼儿奶瓶^[1]。

双酚 A 是生产双酚 A 型固体环氧树脂的前体物质, 固体环氧树脂广泛应用于涂料、胶粘剂、玻璃钢、层压板、电子浇铸、灌封、包封等领域。双酚 A 是高脂溶而非水溶性的物质, 通过直接接触这些材料的方式可进入人体内和周围环境中, 产生非常大的危害。另外固体环氧树脂中通常含有未反应的单体双酚 A, 影响产品的外观色泽和物理机械性能。

因此, 建立简便、准确的测量固体环氧树脂中双酚 A 的方法, 不仅是生产环氧树脂的研究部门和生产厂家所必不可少的, 也是保护环境和人体健康的需要。

目前文献报道的测定微量双酚 A 的方法有高效液相色谱法、超临界流体色谱法、胶束电动色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱-质谱法等, 涉及的样品主要为生物、食品、玩具、纸张、水质等。马强等建立了纺织品与食品包装材料中烷基酚及双酚 A 迁移量的液相色谱-串联质谱分析方法, 样品经石墨化碳黑固相萃取柱净化, C₁₈ 柱色谱柱分离后, 进行 LC-MS/MS 多反应监测模式下的定性及定量分析^[1]。李鱼等建立了分散液液微萃取柱前衍生-高效液相色谱法测定水样中双酚 A 的分析方法, 通过交互正交实验和混合型优化实验设计对影响因素进行了优化^[2]。

本文结合各文献的内容, 根据现有的实验室条件建立适合分析树脂部生产的固体环氧树脂中双酚 A 的方法。我们采用 30% 乙醇水溶液提取树脂中的微量双酚 A, 用反相高效液相色谱法测量双酚 A 的含量。本法具有简便、灵敏度高的特点, 适用于工业生产的分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 Agilent 公司 1260 高效液相色谱系统 (HPLC), 包括: G1311C 四元泵; G1316A 柱温箱; G1320 VWD 检测器 (波长范围: 190~600nm)。

超声波清洗器: KQ2200E 型, 昆山市超声仪器有限公司。

试剂: 双酚 A (AR), 甲醇 (AR), 乙醇 (AR), 乙腈 (HPLC), 二恶烷 (AR), 去离子水。

1.2 样品处理

用研磨待测样品 (取自树脂部成品库固体环氧树脂) 磨成粉, 准确称取粉状样品 1.000g 左右, 至于 50mL 磨口三角瓶中, 加入 20mL 30% 的乙醇水溶液, 将三角瓶放入超声波水浴中, 超声 20min, 倒出绝大部分溶液于滤纸过滤入 50mL 容量瓶中; 再加 10mL 30% 的乙醇水溶液于三角瓶中, 超声 10min, 过滤, 如此反复两次, 最后用 30% 的乙醇水溶液定容至 50mL。经 0.45 μm 滤膜过滤后取该溶液 25 μL 进行 HPLC 分析, 外标法定量。

1.3 色谱分析条件

色谱柱: C₁₈, 4.6mm*150mm;

流动相: 乙腈/水=50/50 (V/V);

流速: 1.0mL/min;

检测器: vwd, 波长: 278nm;

进样量: 25 μL。

2 结果与讨论

2.1 直接测量

直接将样品溶解进行高效液相色谱分析, 这样很简单有效, 但是否可行?

采用四氢呋喃将样品溶解, 用 801、802、802.5、806、C₁₈ 柱分离, 四氢呋喃、氯仿、甲醇、乙腈等流动相反复试验, 得到的色谱图大致如下:

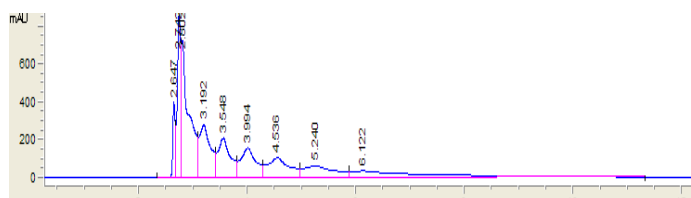


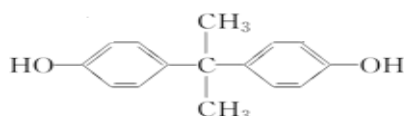
图1 直接溶解样品的色谱图

从图中可以看出树脂的分子量分布很宽，拖尾峰很长，双酚 A 在 $t_R=5.240\text{min}$ 出峰，无法和树脂分开，此法不可行，因此必须对样品进行前处理。

2.2 萃取条件的选择

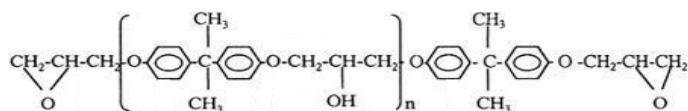
2.2.1 萃取剂的选择

双酚 A 结构图：



含有两个氢氧键，具有较强的极性，微溶于水，易溶于其他含有氢氧键的物质，如醇类；根据相似相溶原理，应采用极性较强的溶剂来萃取树脂中的双酚 A。

双酚 A 型固体环氧树脂的结构图：



为极性物质，几乎不溶于水，易溶于有机极性溶剂。

如用纯有机溶剂萃取双酚 A，会有部分树脂溶解在有机溶剂中，根据目前液相色谱条件的分离效果显示，树脂的色谱峰拖尾较大，双酚 A 在拖尾峰的范围之内，无法辨认。且由于溶解了树脂后导致溶液粘度较大，会造成堵塞仪器单向阀的故障，故不能选用单纯的有机溶剂为萃取液。

应选择含有有机溶质的水溶液为萃取液，极性强的醇类为非常合适的萃取液的溶质，最终选择乙醇水溶液做萃取液。

2.2.2 萃取方法的选择

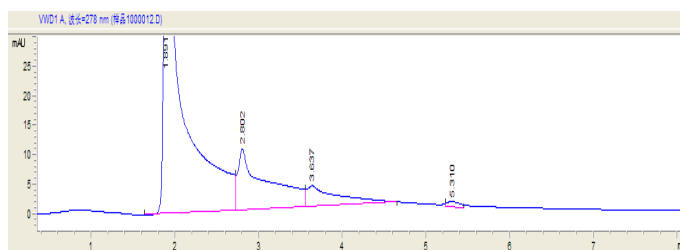
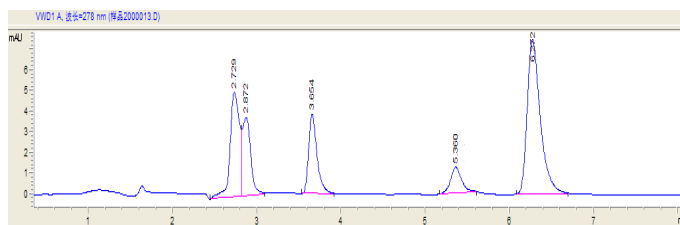
萃取双酚 A 的供选方法为：索式萃取、超声萃取、振荡萃取、液液萃取。萃取效果见表 1：

表 1 四种方法萃取样品中双酚 A

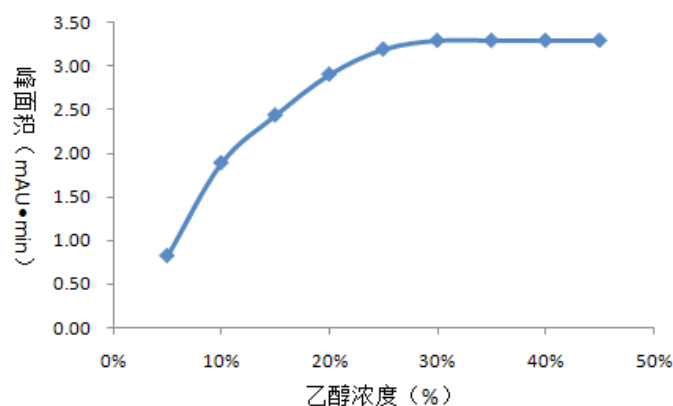
方法	索式萃取	超声萃取	振荡萃取	液液萃取
萃取液	30% 乙醇水溶液			
样品质量 /g	2.1241	0.8021	0.8514	0.8278
样品处理方式	研磨成粉	研磨成粉	研磨成粉	二恶烷溶解

萃取时间	6h	1h	2h	20min
分离方法	滤纸过滤	滤纸过滤	滤纸过滤	分层分离
测量方法	同一条件下的 HPLC			
双酚 A 含量 /mg·kg	26	25	25	无法测定

表 1 中四种方法的萃取时间为文献^[3]中查到的最佳时间，为保证充分的萃取效果，将超声、振荡、液液萃取的时间延长了一倍，索式萃取时间已经足够长，无需延长。从表可以看出当超声萃取时间足够长时和索式萃取的效果一样，为最优，振荡萃取效果次之，液液萃取无法测出结果的原因是萃取液中溶解了较多的树脂，树脂峰拖尾大，影响双酚 A 的峰，如下图 2 (a)：

图 2 (a) 液液萃取色谱图，途中前三个峰为树脂峰，最后一个 $t_R=5.310\text{min}$ 的峰可能为双酚 A。图 2 (b) 超声萃取色谱图， $t_R=5.360\text{min}$ 的峰为双酚 A。

2.2.3 萃取剂浓度的选择

图 3 萃取剂乙醇水浓度的影响
选择不同浓度的乙醇水溶液萃取样品中的双酚 A，

其结果见图 3 所示。

从图 3 可知,当乙醇浓度过低时,测得的数据偏低,说明萃取不完全;当乙醇浓度达到 30% (V/V) 以后,双酚 A 峰面积基本不变,说明萃取已完全。所以选择 30% (V/V) 的乙醇水溶液进行萃取。

2.2.4 萃取次数的选择

萃取一次测得数据偏低,说明萃取不完全,为了萃取完全,实验中分六次萃取,第一次 20 mL 萃取液,以后每次 10 mL 萃取液,发现萃取三次即可满足测定要求。随着萃取次数的增多,萃取液中树脂含量也会越高,不仅增加了分析时间,同时树脂拖尾较大,影响双酚 A 的峰,故选择三次萃取次数。

2.3 液相色谱条件的选择

2.3.1 流动相

经过多种体系筛选试验,发现以乙腈/水为流动相较为合适。采用梯度预测分离来优选流动相比例组成。即在梯度洗脱中保留时间 $t = (t_x - 2.5t_0)$ (式中: t_x 为待测组分在预测现行梯度中的保留时间, t_0 为柱死体积时间) 处的流动相组成为最佳流动相比例,经过计算得到本实验的流动相组成为乙腈/水 = 50/50 (V/V)。流速 1.000 mL/min。

2.3.2 色谱柱、波长和柱温

选择 C_{18} 为分离柱,双酚 A 的最大紫外吸收波长 278 nm 为检测波长,柱温 40℃。

2.4 定性与定量

2.4.1 定性

根据所选择的色谱条件,得到的萃取物的色谱图如图 4 所示:

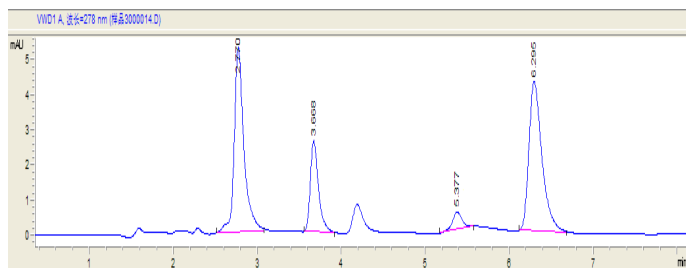


图 4 $t_R=5.377$ min 的峰为双酚 A

2.4.2 定量

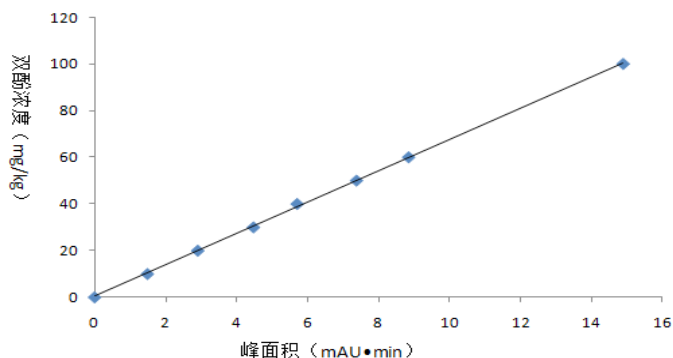


图 5 标准曲线图

标准曲线的绘制:在 1.3 条件下进行 HPLC 分析,以双酚 A 浓度和其峰面积绘制标准曲线如图 5。

经线性回归分析得到方程为: $C=6.7204A+0.3417$, $R^2=0.9997$; 其中 C 为样品中双酚 A 的浓度, mg/kg; A 为双酚 A 的峰面积, mAU·min。测量范围 5-100 mg/kg。

2.5 精密度实验

以固体树脂某牌号为样品,平行测定六次,结果如下:

表 2 固体树脂某牌号中双酚 A 平行测定结果

次数	1	2	3	4	5	6
浓度 / $mg \cdot kg^{-1}$	25	26	23	26	25	24
平均偏差 / $mg \cdot kg^{-1}$	0.889					
相对标准偏差 RSD / %	0.047					

2.6 准确度实验

表 3 加标实验数据

编号	加入量 / $mg \cdot kg^{-1}$	本底值 / $mg \cdot kg^{-1}$	测得量 / $mg \cdot kg^{-1}$	回收率 / %
1	34	26	58	94.1
2	46		74	104.3
3	58		83	98.3
4	69		96	101.4

从表 3 中可知:该实验方法的回收率在 94.4%~104.3% 之间,满足分析要求。

3 结论

确定了液相色谱法分析双酚 A 型固体环氧树脂中双酚 A 含量的实验条件:30% 乙醇水溶液超声萃取三次、检测器为 vwd、检测波长 278 nm,分离柱为 C_{18} ,流动相为乙腈/水 = 50/50 (V/V),流速为 1.000 mL/min,柱温为 40℃。

平行实验的平均偏差 0.889 mg/kg, RSD=0.047%,加标回收率在 94.1%~104.3%,测量范围 5-100 mg/kg。方法操作简便,实验数据准确可靠。

参考文献:

- [1] 马强,白桦等.纺织品与食品包装材料中烷基酚及双酚 A 迁移量的液相色谱-串联质谱分析[J].分析测试学报,2009,28(12).
- [2] 李鱼,李建林等.分散液液微萃取-柱前衍生-高效液相色谱法测定水样中双酚 A[Z].分析化学研究报告,2009-10,37.
- [3] 王晓春,刘晓端等.环境和生物样品中痕量双酚 A 的分析方法[J].岩矿测试,2009(6):557-568.