

顶空-气相色谱法测定环氧树脂涂料中环氧氯丙烷单体的残留量

马明, 马腾洲, 清江, 周韵

(上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心, 上海 200135)

摘要:建立了顶空-气相色谱法测定环氧树脂涂料中环氧氯丙烷单体残留量的方法。结果表明,环氧氯丙烷含量在 2.5 ~ 500 μg 范围内,线性方程为 $y = 0.2077x + 0.3482$, 相关系数为 $r = 0.9995$; 方法检出限为 5 mg/kg ; 平均回收率为 91.0% ~ 98.1%; 相对标准偏差 ($n = 6$) 为 1.3% ~ 3.0%。该方法简便、快速,重复性好,可用于环氧树脂涂料中残留环氧氯丙烷单体的快速分析。

关键词:顶空-气相色谱法; 环氧树脂涂料; 环氧氯丙烷

中图分类号: 0657.63

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)08-0182-03

Determination of residual epichlorohydrin monomer in epoxy coatings by headspace-gas chromatography

MA Ming, MA Teng-zhou, QING Jiang, ZHOU Yun

(Technical Center for Industrial Products and Raw Materials Inspection, Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shanghai 200135, China)

Abstract: The method for the determination of residual epichlorohydrin monomer in epoxy coatings by head space gas chromatography is developed. The results show that the linear range is 2.5 - 500 μg with the linear equation of $y = 0.2077x + 0.3482$ and correlation coefficient of 0.9995. The lowest detection limit of this method is 5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The recovery rates are 91.0% - 98.1% and relative standard deviation (RSD) ($n = 6$) values are 1.3% - 3.0%. This method is simple, rapid and repeatable, which is applicable for the rapid analysis of epichlorohydrin in epoxy coatings.

Key words: headspace gas chromatography; epoxy coatings; epichlorohydrin

环氧树脂是指分子中至少含有 2 个环氧基团的高分子化合物,广泛地用于涂料、黏合剂及复合材料等领域。以环氧树脂为主要成膜物质的涂料被称为环氧树脂涂料,其具有附着力高,耐化学药品性能优异,硬度高,耐磨性好,耐溶剂性能优,耐碱性及耐盐雾性好等特点,在工业上应用广泛^[1]。作为环氧树脂涂料主要原料的环氧树脂大多数是以环氧氯丙烷为原料合成的,如涂料中应用最普遍的双酚 A 型环氧树脂由双酚 A 和环氧氯丙烷反应生成,因此,在环氧树脂涂料中残留着一定的环氧氯丙烷^[2]。

环氧氯丙烷是具有挥发性的物质,吸入人体能引起肺、肝和肾损害,动物实验证明其还具有潜在的致癌作用。国内外食品接触材料法规对食品包装环氧树脂涂层中环氧氯丙烷进行了限制^[3]。

目前,报道过的环氧氯丙烷测定方法仅涉及饮用水、室内空气等^[4-5],而环氧树脂涂料中环氧氯丙烷含量检测方法尚未建立。顶空-气相色谱法无需对样品进行复杂前处理,溶解样品后直接取顶空气

体进样进行气相色谱分析,是检测复杂体系中挥发性物质残留量的理想方法。笔者建立了环氧树脂涂料中环氧氯丙烷残留量的顶空-气相色谱测定方法,样品经 DMAC 超声溶解后,通过自动顶空进样装置加热平衡样品,最后取顶空气体直接进气相色谱分析。

1 实验部分

1.1 仪器

安捷伦 7890A 气相色谱仪(配 FID 检测器);安捷伦 G7697 顶空自动进样仪;必能信 5510 超声波清洗仪;20 mL 顶空瓶及密封瓶盖。

1.2 试剂与材料

环氧氯丙烷(质量分数 $\geq 99\%$); *N,N*-二甲基乙酰胺(色谱纯)。

1.3 试验方法

1.3.1 顶空条件

顶空平衡温度: 120 $^{\circ}\text{C}$; 定量环温度: 125 $^{\circ}\text{C}$; 传输

收稿日期: 2015-01-19

基金项目: 室内用防火涂料的评价及其中卤素阻燃剂检测方法的研究项目资助(HK009-2013); 食品接触材料中甲醛、苯酚向食品模拟物的迁移规律研究项目资助(HK068-2014)

作者简介: 马明(1980-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事仪器分析, maming@shciq.gov.cn。

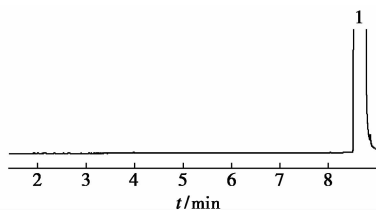
线温度:130℃;顶空平衡时间:20 min;环平衡时间:0.05 min;加压时间:0.2 min;进样时间:1 min。

1.3.2 色谱条件

色谱柱:HP-INNOWAX 30 m × 0.32 mm(内径) × 0.50 μm(膜厚);进样口温度:250℃;柱温箱:40℃恒温保持1 min,以15℃/min升至130℃,再以30℃/min升至230℃保持5 min;载气:氮气;柱流速:1.5 mL/min;进样模式:分流进样,分流比为20:1;检测器温度:300℃;尾吹气流量:25 mL/min;燃烧气:氢气,40 mL/min;助燃气:空气,400 mL/min。

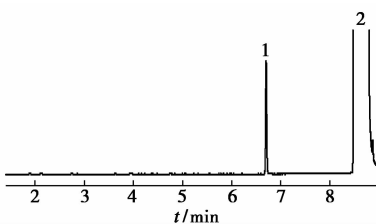
1.3.3 标准曲线的制作

准确称取100 mg环氧氯丙烷,置于10 mL容量瓶中,用DMAC稀释配制成10.0 mg/mL环氧丙烷储备液。移取环氧氯丙烷储备液(10.0 mg/mL)2.0 mL,置于100 mL容量瓶中,用DMAC稀释成质量浓度为200 mg/L环氧氯丙烷标准溶液。分别移取环氧氯丙烷标准溶液(200 mg/L)25、50、0.10、0.25、0.50、1.0、2.5、5.0 mL于8个10 mL容量瓶中,分别加入DMAC稀释至刻度,混匀制成标液(每mL分别含环氧氯丙烷0.5、1、2、5、10、20、50、100 μg)。移取上述溶液5.0 mL于20 mL顶空瓶中,快速盖上盖子密封后将顶空瓶置于顶空进样器中,按照1.3中的条件进行测试。结果分别如图1、图2所示。



1—溶剂(DMA)

图1 *N,N*-二甲基乙酰胺溶剂(DMA)空白色谱图



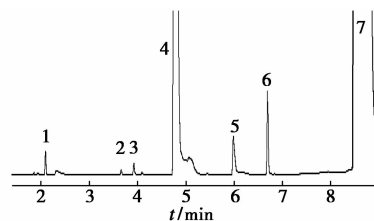
1—环氧氯丙烷;2—溶剂(DMA)

图2 环氧氯丙烷标准溶液色谱图

1.3.4 样品的处理与测定

称取0.2 g(精确至0.1 mg)涂料样品于20 mL顶空瓶中,加入5.0 mL的DMAC后快速盖上盖子密封。将顶空瓶放入超声波清洗仪超声溶解样品

后,将顶空瓶置于顶空进样器中,按照1.3中的条件进行测试。结果如图3所示。



1、2、3、4、5—样品中会发现杂质;6—环氧氯丙烷;
7—溶剂(DMA)

图3 涂料样品中添加环氧氯丙烷色谱图

对于目标物含量高的样品,可用DMAC将样品溶液进一步稀释后再进行分析,使分析溶液中目标化合物的浓度保持在测试线性范围之内。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

由于涂料成分复杂,特别是其中挥发性物质多而杂,因此,色谱柱的选择至关重要,是分离杂质峰与目标物峰并实现准确定量的关键因素。根据经验,进行涂料成分分析时需选择液膜较厚的毛细管柱,因此,考察了2种极性柱:HP-INNOWAX 30 m × 0.32 mm(内径) × 0.50 μm(膜厚)及HP-5 30 m × 0.32 mm(内径) × 0.50 μm对环氧氯丙烷的响应值。结果表明,2种色谱柱在分析环氧氯丙烷时对其均有较高的响应值,且峰形对称、尖锐。相对而言,环氧氯丙烷在弱极性色谱柱HP-5上的保留较弱,出峰较快;而其他色谱条件相同情况下,环氧氯丙烷在极性较强的HP-INNOWAX保留较强,出峰晚。在测定涂料实际样品或涂料样品添加环氧氯丙烷时,HP-INNOWAX与其他成分的分离度更好,也就是越不容易受到其他组分的干扰。因而,选择HP-INNOWAX 30 m × 0.32 mm(内径) × 0.50 μm(膜厚)色谱柱。另外,对进样口温度、色谱柱升温程序及FID检测器温度等进行选择并优化,获得较好的分离效果及较快的分析速度。

采用加压定容采样进样模式的顶空进样仪及毛细管柱进行分析^[6],这种进样模式一般采用分流模式。因为一旦顶空进样仪传输线气体流速过慢,目标物在经传输线顶空进样气相色谱过程中容易造成严重扩散从而使色谱峰宽过宽,影响峰高及峰形,因此传输线气体流速一般较快。此时,若使用气相不分流模式进样,将导致传输线气流全部注入毛细管柱而使柱前压过高并无法达到仪器平衡^[7]。反过

来,如果传输线气体流速过快,意味着目标物会被传输线气流过多的稀释,同时在色谱柱流速固定的情况下,从分流出口流出的气体流量将很大,也就是分流比将很大,这也会损失灵敏度。因此,综合考虑色谱峰峰宽、峰形及灵敏度,最终选择分流比为 20:1。

2.2 溶剂的选择

环氧树脂涂料是由基料(主要为环氧树脂)、固化剂、溶剂、功能性助剂等材料组成,使用前须将基料与固化剂混合固化才能形成环氧树脂涂料,由于环氧氯丙烷仅来自于环氧树脂,此处只需考虑环氧树脂涂料基料作为测定样品。环氧树脂涂料一般采用混合溶剂,包括酮类、醚醇类、芳烃类等,这样可以得到稳定均匀的分散体系。这些溶剂以及环氧氯丙烷均能与常用的高沸点溶剂 DMAC 很好地互溶,且试验表明,该溶剂中不存在目标物干扰峰,因此,此处选用 DMAC 作为样品溶解溶剂。

2.3 顶空条件的选择

目标物环氧氯丙烷是一种挥发性物质,沸点达到 117.9℃,为达到较好的检测灵敏度,顶空平衡温度不宜过低。另外,综合考虑到 DMAC 的沸点、瓶子耐压安全性以及温度过高反而会导致灵敏度下降

表 1 样品中环氧氯丙烷的加标回收试验结果及相对标准偏差

名称	添加量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	测量值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)						平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %
		1	2	3	4	5	6			
环氧氯丙烷	30.0	26.99	27.63	25.91	27.26	28.71	27.23	27.29	91.0	3.0
	150.0	140.55	138.52	139.49	142.71	141.87	146.33	141.58	94.4	1.9
	750.0	747.39	729.33	727.52	723.92	744.21	739.92	735.38	98.1	1.3

2.6 样品分析

分别选取不同生产商生产的环氧树脂涂料样品,测定其中环氧氯丙烷单体残留量,结果如表 2 所示。

表 2 样品分析结果

样品	环氧氯丙烷质量分数/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	样品	环氧氯丙烷质量分数/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
1 [#]	未检出(检出限:5)	5 [#]	未检出(检出限:5)
2 [#]	未检出(检出限:5)	6 [#]	未检出(检出限:5)
3 [#]	未检出(检出限:5)	7 [#]	未检出(检出限:5)
4 [#]	未检出(检出限:5)		

3 结论

建立了测定环氧树脂涂料中环氧氯丙烷残留量的顶空-气相色谱法。该方法操作简单、快速,背景干扰低,具有良好的准确度和精密度,在测定环氧树

等因素,分别考察了下列温度(90、100、110、120℃)下,不同加热时间(10、15、20、25、30、35、40 min)对测定环氧氯丙烷的峰面积的影响,并以此确定了顶空平衡温度及时间条件。结果表明,当温度分别为 90、100、110、120℃时,在加热 20 min 后,目标物环氧氯丙烷在顶空中的浓度均随加热时间增加(20 ~ 40 min)而保持不变,即气-液两相达到了平衡,且温度越高,顶空中目标物浓度越高。根据上述试验结果,选定 120℃为平衡温度,20 min 为平衡时间。

2.4 标准曲线、线性范围及检出限

在优化的实验条件下,以峰面积为纵坐标,环氧氯丙烷质量为横坐标作标准曲线,其线性回归方程为 $y = 0.2077x + 0.3482$,相关系数为 0.9995,线性范围为 2.5 ~ 500 μg 。选择不含目标化合物的环氧树脂涂料作为空白基质添加环氧氯丙烷,以信噪比(S/N)为 3 确定环氧氯丙烷的方法检出限为 5 mg/kg 。

2.5 精密度及回收率

环氧树脂涂料样中未检出环氧氯丙烷。在此环氧树脂涂料样品中,分别加入一定量的标准溶液进行加标回收实验,经 6 次平行测定,其平均回收率在 96.6% ~ 101.2% 之间。结果如表 1 所示。

脂涂料中环氧氯丙烷残留量时具较强的实用性。

参考文献

- [1] 范亚平,任天斌,黄艳霞,等. 水性环氧树脂涂料及其固化机理的研究[J]. 涂料工业,2006,36(7):17-21.
- [2] 赵志超,袁才登,徐涛,等. 环保型环氧树脂涂料[J]. 热固性树脂,2005,20(6):32-35.
- [3] Commission Regulation (EU) No10/2011 of 14 January 2011-on plastic materials and articles intended to come into contact with food [J]. Official Journal of the European Union,2011,15(1):1-89.
- [4] 朱铭洪. 气相色谱测定空气中环氧氯丙烷方法的[J]. 江苏预防医学,2006,17(3):68-69.
- [5] 李萍,赵文,金珊珊,等. 顶空气相色谱法测定水相中环氧氯丙烷[J]. 常州大学学报:自然科学版,2011,23(1):72-73.
- [6] 王昊阳,郭寅龙,张正行,等. 顶空-气相色谱法进展[J]. 分析测试技术与仪器,2003,9(3):129-135.
- [7] 马明,沈韵,姚丽芳,等. 气固顶空-气相色谱法测定一次性卫生用品中的环氧乙烷[J]. 理化检验-理化检验,2014,50(9):1117-1120. ■