

超高效液相色谱紫外检测法测定树脂中的己内酰胺

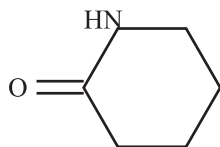
LC-074

摘要：本文使用岛津 LC-30A 液相色谱仪建立了紫外检测法测定树脂中己内酰胺含量的方法。本方法采用 C18 色谱柱，水 / 乙腈 =93/7(v/v) 为流动相，紫外检测器的检测波长为 210 nm。己内酰胺在 0.2-50 $\mu\text{g/mL}$ 的浓度范围内标准曲线的线性相关系数 $r=1.0000$ 。对己内酰胺浓度为 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 、5 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 的六个平行标准品进行分析，重复性结果 (RSD% 表示)：己内酰胺在三个不同浓度下的保留时间 RSD 范围为 0.0390%-0.101%，峰面积 RSD 范围为 0.165%-2.16%，结果的重复性良好。仪器对己内酰胺检出限为 0.0491 $\mu\text{g/mL}$ ，定量限为 0.164 $\mu\text{g/mL}$ ，具有较高的检测灵敏度。实际样品添加低中高不同浓度，回收率为 98.3%-103%，结果表明方法可靠。

关键词：树脂 己内酰胺 超高效液相色谱 紫外检测

内酰胺 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$) 是制造聚酰胺纤维和树脂的主要原料，在其单体生产、聚合物合成及纺丝过程中残留的己内酰胺对人体的眼睛和中枢神经有刺激作用，特别是对脑干，可引起实质性脏器的损害，此外污染水体，所以必须对己内酰胺的残留量进行控制。目前对水体中低浓度己内酰胺尚无统一的分析检测方法，文献显示较多的采用羟肟酸铁比色法，该法操作繁琐、分析时间较长(沸水浴中加热 4.5 h)、操作条件要求严格，不易控制，且形成的铁络合物颜色稳定性差。

国内文献报道过气相色谱法检测聚酰胺纤维和食品包装材料中的己内酰胺，本实验应用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A，建立了紫外检测法测定己内酰胺含量的方法，并应用于树脂样品的分析。



己内酰胺的化学结构式

水：超纯水。

己内酰胺储备液：精密称取己内酰胺 10.0 mg，置于 10mL 容量瓶中，超纯水稀释至刻度，作为储备液。

1.1.2 仪器

LC-30A，包括 CBM-20A 系统控制器，LC-30AD 高精度溶液输送泵 $\times 2$ ，DGU-20A5 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，SPD-20A 紫外检测器。

1.2 分析条件

色谱柱：Shim-pack ODS II

(3.0 mm I.D X 100 mm L, 2.2 μm)

流动相：A - 水，B - 乙腈，A/B=93/7 (v/v)；

流速：1.0 mL/min；

洗脱方式：等度洗脱；

柱温：40 ；

紫外检测波长：210 nm；

进样量：10 μL 。

1.3 样品处理

1.3.1 己内酰胺混合标准溶液的配制

取不同量的己内酰胺储备液，用超纯水稀释，配制成浓度为 0.2、1.0、5.0、10.0 及 50.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列，储存在棕色小瓶中，于 4 冰箱中存放。

实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂

乙腈：HPLC 级

1.3.2 试样的制备

取成型品树脂 2.0 g (面积大小约为 25 cm²)，裁剪成合适的形状，使能放入容器中，按每平方米加 8 mL 超纯水计，加入 200 mL 超纯水，摇匀。将加入水的样品放置在 100 °C 烘箱中恒温 60 min，放冷至室温，取适量溶液用 0.45 μm 微孔滤膜过滤，滤液直接过滤到液相专用样品瓶中，用 UHPLC/UV 分析。

■ 结果与讨论

2.1 己内酰胺标准谱图及标准曲线

己内酰胺 5.0 μg/mL 标准溶液色谱图如图 1 所示。图 2 为五个不同浓度点下的标样色谱图。由图 3 可以看出在 0.2-50.0 μg/mL 的浓度范围内，线性相关性良好，线性相关系数为 1.0000。

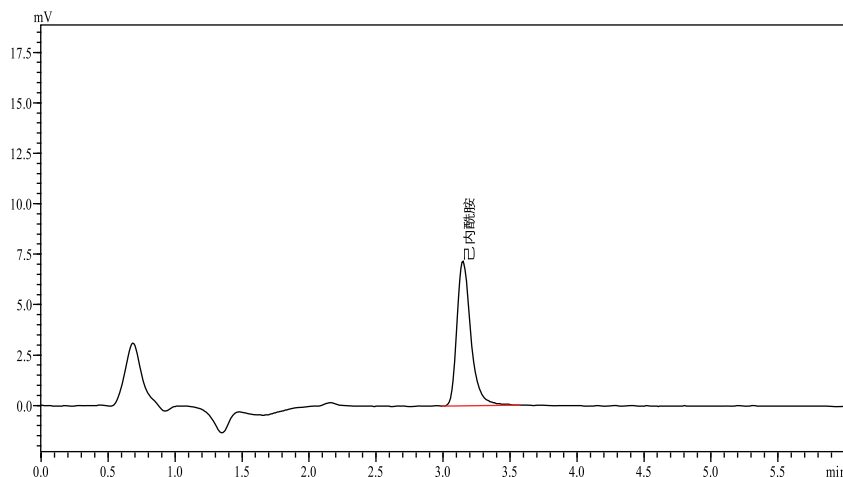


图1 己内酰胺标准溶液5.0 μg/mL的色谱图

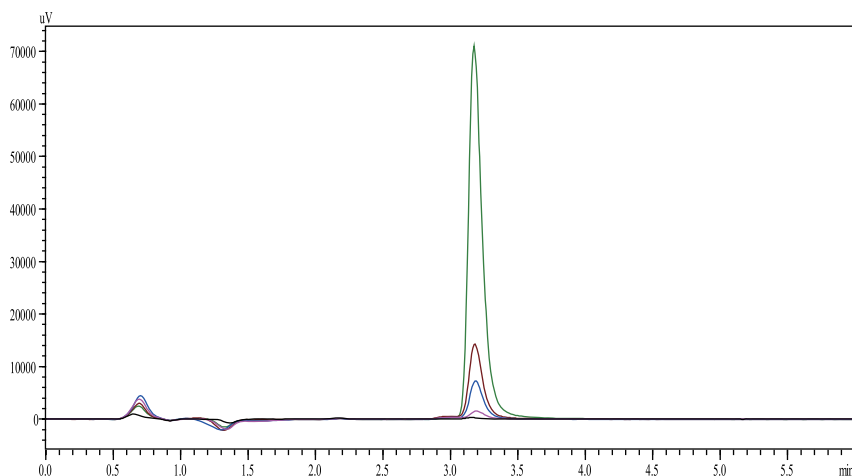


图2 五个不同浓度的己内酰胺标准溶液的色谱图

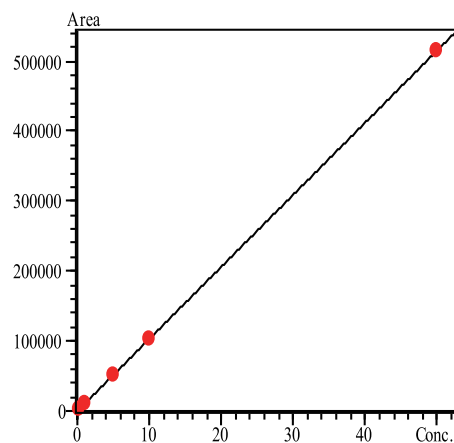


图3 己内酰胺0.2-50 μg/mL的校准曲线
Y=10300.8X-101.105 R=1.0000

2.2 方法的重复性

为了进一步考察该方法的重复性，本文分别对己内酰胺浓度为 0.2、5.0、50.0 $\mu\text{g/mL}$ 标准样品进行了 6 次重复实验，重复性结果 (RSD% 表示)：己内酰胺浓度为 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 的保留时间 RSD 为 0.0390%，峰面积的 RSD 为 2.16%；5.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度下的保留时间 RSD 为 0.0560%，峰面积的 RSD 为 0.239%；50.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度下的保留时间 RSD 为 0.101%，峰面积的 RSD 为 0.165%，结果汇总如表 1 所示。

表1 己内酰胺在不同浓度下的保留时间和峰面积的重复性

NO.	0.2 $\mu\text{g/mL}$		5.0 $\mu\text{g/mL}$		50.0 $\mu\text{g/mL}$	
	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间
1	2210	3.154	51992	3.148	517197	3.134
2	2143	3.155	52049	3.148	516100	3.132
3	2114	3.155	52153	3.148	516882	3.131
4	2183	3.157	51915	3.146	517323	3.130
5	2081	3.157	52064	3.144	515817	3.128
6	2147	3.155	52270	3.145	518152	3.125
RSD (%)	2.16	0.0390	0.239	0.0560	0.165	0.101

2.3 样品分析

按照 1.3.2 所述步骤处理树脂，检测树脂中的己内酰胺含量。

图 4 为树脂样品色谱图，可以看出该样品没有检出己内酰胺。图 5 为上述空白树脂样品加标 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 的色谱图。该实际样品添加不同浓度计算回收率结果见表 2。

为考察仪器的灵敏度，对浓度为 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 的标准品进行重复进样分析，得到色谱图如图 6 所示，此时信噪比平均值为 12.23，检出限和定量限分别为 0.0491 和 0.164 $\mu\text{g/mL}$ (见表 3)。

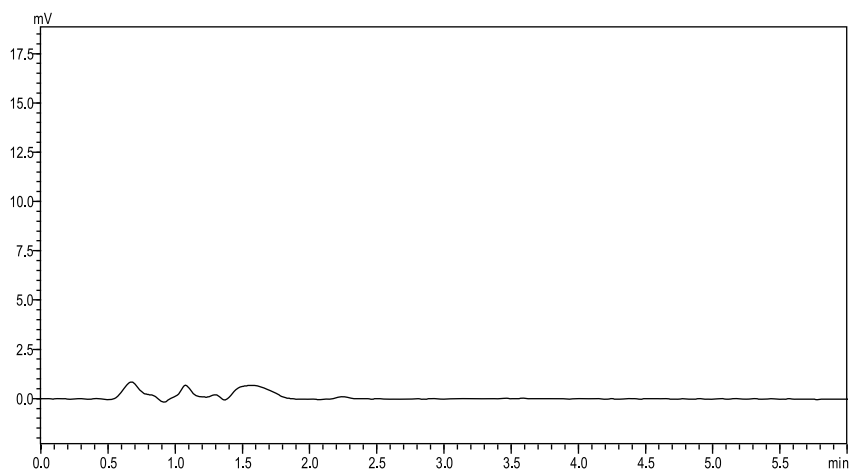


图4 树脂样品色谱图

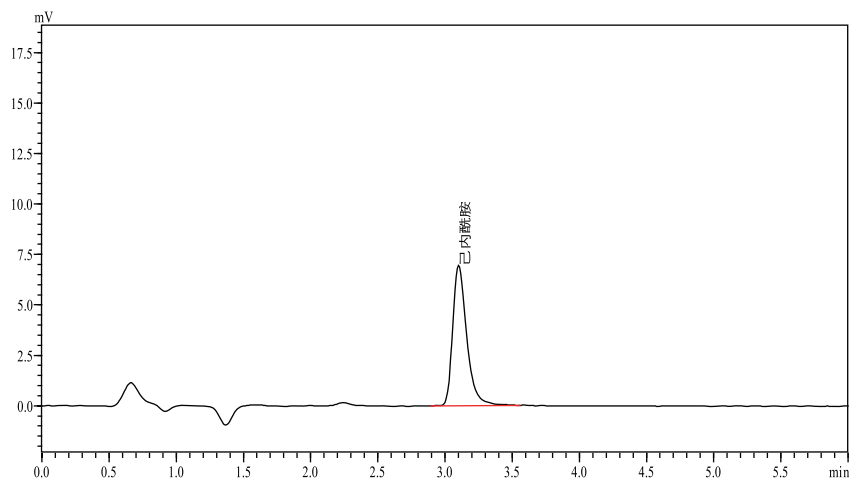


图5 树脂样品加标5.0 µg/mL己内酰胺的色谱图

表2 树脂样品加标不同浓度回收率结果

编号	检出浓度 (µg/mL)	加标浓度 (µg/mL)	实测浓度 (µg/mL)	回收率 (%)
样品1	N.D	0.2	0.197	98.5%
样品2	N.D	0.2	0.206	103%
样品1	N.D	5.0	4.916	98.3%
样品2	N.D	5.0	4.920	98.4%
样品1	N.D	50.0	51.01	102%
样品	N.D	50.0	51.00	102%

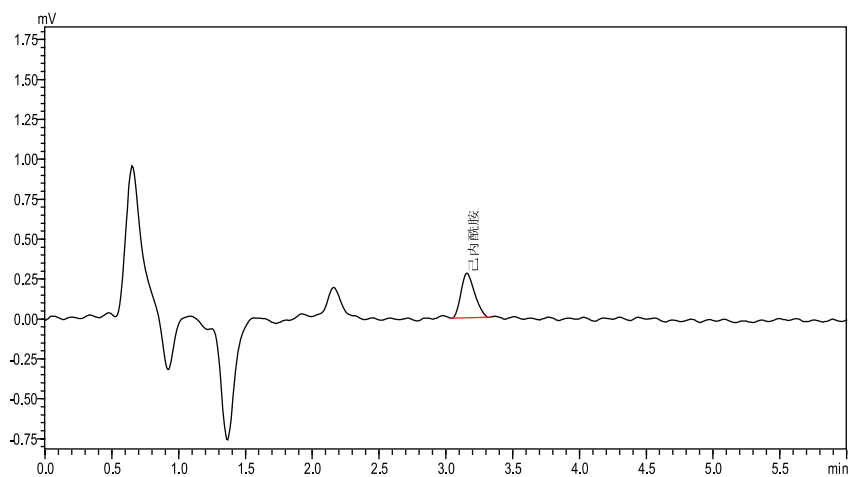


图6 浓度为0.2 µg/mL己内酰胺标准溶液的色谱图

表3 己内酰胺仪器检出限、定量限

NO.	信噪比 (S/N)	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)	定量限 ($\mu\text{g/mL}$)
1	12.47	0.0481	0.1604
2	11.86	0.0506	0.1686
3	11.71	0.0512	0.1708
4	12.00	0.0500	0.1667
5	13.11	0.0458	0.1526
平均值	12.23	0.0491	0.1638

■ 结论

本实验中使用超高效液相色谱仪 (LC-30A)，借助 HPLC 理论及原理，涵盖了小颗粒填料、低进样体积和快速检测等全新技术，开发了树脂中己内酰胺紫外检测的方法，本法具有超高速、超高灵敏度和重复性好等优点。