

高效液相色谱法测定土壤中己内酰胺

刘成霞, 吴艳萍, 朱芹华
(上海实朴检测技术服务有限公司, 上海 201108)

[摘 要] 采用乙腈与水 1:1 超声波提取土壤样品中的己内酰胺, 同时, 采用反相高效液相色谱紫外检测法对其进行分离, 并采用二极管阵列检测器进行定性与定量分析。实验结果表明: 该方法的线性回归方程为 $y=34.254x+26.68$, 相关系数 $r=0.9993$, 线性范围为 1.0~50 $\mu\text{g/mL}$, 方法检出限为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 。采用该方法对某地 3 批土壤样品进行了分析, 结果己内酰胺的含量均为未检出。通过对土壤样品基质加标试验, 回收率均值为 95.4%, RSD 值为 2.5% ($n=3$), 表明了该方法的回收率与方法精密性均较好, 适用于土壤中己内酰胺的检测。

[关键词] 高效液相色谱; 土壤; 己内酰胺

[中图分类号] O65

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2020)03-0194-02

Determination of Caprolactam in Soil by High Performance Liquid Chromatography

Liu Chengxia, Wu Yanping, Zhu Qinhu
(Shanghai SEP Analytical Services Co., Ltd., Shanghai 201108, China)

Abstract: An analytical method for the determination of Caprolactam in soil samples by ultrasonic extraction with mobile phase and detected by HPLC UVD was developed, and at the same time qualified by DAD scan spectrum chromatogram. The results showed that the calibration formula was $y = 34.254x + 26.68$, the correlation coefficient was above 0.9993, and the calibration curve was linear in the range of 1.0~20 $\mu\text{g/mL}$, and the detection limit of the method was 1.0 $\mu\text{g/mL}$. Then 3 batch soil samples were analyzed by this method, the content was N.D., and the recoveries of Caprolactam added were 95.4%, and the relative standard deviations was 2.5% ($n=3$), therefore this method can be used for the determination of Caprolactam.

Keywords: HPLC; soil; Caprolactam

己内酰胺(英文名称: Caprolactam, CAS 号: 105-60-2), 它是一种重要的有机化工原料之一, 绝大部分用于生产聚己内酰胺, 广泛应用于纺织、汽车、电子、机械等领域^[1]。

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坏^[2]。己内酰胺分析测定方法有很多种, 如超高效液相色谱-质谱法^[3]、气相色谱-串联质谱法^[4]、气相色谱法^[5]、高效液相色谱法^[6]。其中气相色谱法需对样品进行提取浓缩, 时间较长, 效率较低; 气相色谱-串联质谱法、超高效液相色谱-质谱法分辨率和灵敏度都较高, 分析速度也更快, 但分析仪器成本较高。综合比较以上几种分析方法, 采用高效液相色谱法测定土壤中的己内酰胺是一种较为合适的方法。许多文献也已经建立了采用高效液相色谱法测定己内酰胺的方法, 其中涉及的检测基质多种多样, 包括食品、药品、水质等。但是, 这些体系与土壤基质的成分差别较大, 需建立适用于测定土壤中己内酰胺的分析方法。实验表明该分析方法分析速度较快, 重现性好, 灵敏度高, 能满足土壤中己内酰胺的检测要求。

1 设备耗材与分析方法

1.1 标准品及试剂

己内酰胺标准溶液, 浓度 1000 $\mu\text{g/mL}$, 乙腈为液相色谱级, 超纯水(美国 Millipore 公司), 其他未注明的试剂均为分析纯。

1.2 仪器设备及耗材

高效液相色谱仪: 型号 1260infinity(美国 Agilent 公司), 检测器: DAD 检测器, 含 3D 采集功能。超声波清洗器: 型号为 KQ5200DB(昆山超声机械厂), 样品有机过滤膜: 0.45 μm 。

1.3 标准溶液配制

用刻度吸量管吸取 0.05 mL、0.25 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.5 mL、5.0 mL 浓度为 1000 mg/L 的己内酰胺标准液于 6 个 10 mL 容量瓶中,

用水定容, 得到己内酰胺浓度为 5 mg/L、25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、250 mg/L、500 mg/L 的中间标准溶液, 分别准确吸取 1.0 mL 中间标准溶液于 6 支具塞玻璃试管中, 分别加 4.0 mL 水混匀, 获得 1.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、100.0 mg/L 供 HPLC 测定。

1.4 样品前处理

称取 10 g 土样, 加入 10 mL 提取剂超声 30 分钟, 提取剂为乙腈与水 1:1 混合溶液, 超声后离心 3 min(4000 r/min), 取上清液过 0.45 μm 有机滤膜后上机测定。按同一操作方法作空白试验。

1.5 仪器分析条件

色谱柱: Zorbax Eclipse Plus C18 (美国 Agilent 公司);

流动相: 乙腈与水, 过滤后超声, 梯度洗脱。乙腈从 10% 到 60%。流速 1.0 mL/min, 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$, 紫外检测波长 210/280 nm, 进样体积 20.0 μL 。

2 结果与讨论

2.1 流动相比率的优化

本实验以乙腈与水为流动相, 采用了 Zorbax Eclipse Plus C18(4.60 mm \times 250 mm \times 5.0 μm) 色谱柱分离, 经过多次实验发现了有效分离己内酰胺的梯度洗脱程序, 并尝试了不同流速对分离待测物质的影响。初始, 乙腈/水的比例为 10:90, 1.0 mL/min 的流速, 由于土壤样品基质较复杂, 为了避免连续进样时样品间的相互干扰, 在 15 min 至 17 min, 将乙腈的比例调整为 40%, 目标化合物在 8.072 min 出峰。本实验的梯度洗脱程序, 有效降低基质对目标物质的影响, 灵敏度高, 分离效果好, 且保留时间较短(8.072 min), 标准溶液色谱图见图 1。

[收稿日期] 2019-11-29

[作者简介] 刘成霞(1977-), 女, 工程师中级职称, 从事环境监测与分析工作。

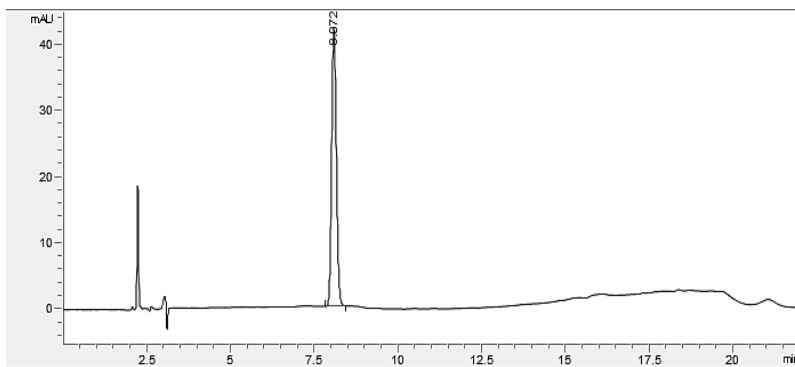


图 1 己内酰胺色谱图
Fig.1 The chromatogram of standard solution

2.2 标准曲线与检出限

将 1.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、100.0 mg/L 标准工作溶液,按“1.5”色谱条件进行测定,以所得峰面积 Y 与浓度 x 进行线性回归分析,结果表明:线性方程为 $y=34.254x+26.68$,相关系数 $r=0.9993$,线性范围为 1.0~50 $\mu\text{g/mL}$,以 $S/N=3$ 计,该方法的检出限为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.3 回收率与精密度实验

用石英砂代替土壤样品(每份称取 10.0 g),添加 1000 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液 100 μL ,按照“1.5”分析测定条件,进行测定,计算得回收率均值为 95.4%。对同一个样品进行 3 次测定,其相对标准偏差(RSD 值)为 2.5%($n=3$)。

2.4 样品分析

对某区域土壤样品进行了定性与定量分析,结果均未检出。通过样品加标,加标浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$,加标回收率均值为 90.1%。能满足土壤中己内酰胺的测定要求

3 结论

通过对已知浓度的己内酰胺标准工作液进行测定,其浓度与吸光度成正比,线性相关系数 $r=0.9993$ 。利用反相高效液相色谱法分析土壤中的己内酰胺具有较高的灵敏度和准确度,较好的重

现性,分析速度快,检出限为 1.0 mg/kg,能满足土壤中含量的检测要求。

参考文献

- [1]程立泉.己内酰胺生产技术概述[J].化工进展,2005,24(5):565.
- [2]鄢艳,谭安菊,陈思颖,等.注射用复方苈草冻干粉针剂中己内酰胺残留量检测[J].贵阳医学院学报,2011,36(5):446.
- [3]朱丽波,徐能斌,冯加永,等.双柱串联-超高效液相色谱-质谱法检测水中的 4 种胺类物质[J].分析化学研究简报,2013,41(4):594-597.
- [4]马明,吴晓红,周宇艳,等.气相色谱-串联质谱法测定尼龙 6 树脂及其成型品中己内酰胺残留量[J].理化检测-化学分册,2013,49:1176.
- [5]杨先炯,王永林,王爱民,等.气相色谱法测定聚酰胺树脂中己内酰胺残留量[J].时针国医药,2009,58(04):805-808.
- [6]王建华,李铭瑜,贺谷辉,等.高效液相色谱法测定尼龙 6 样品中的环状齐聚物[J].合成纤维工业,2000,23(02):50-52.

(本文文献格式:刘成霞,吴艳萍,朱芹华.高效液相色谱法测定土壤中己内酰胺[J].广东化工,2020,47(3):194-195)

(上接第 167 页)

2.2 360°喷雾,作用面积广,效果显著

本设计运用 360°自动旋转装置进行雾化可增大喷雾面积,且使用了陶瓷雾化片的高频谐振,将中药药液进行雾化而产生自然飘逸的水雾,使空气湿润并伴生丰富的负氧离子,能够降温解暑、清新空气,增进健康,营造舒适的环境。

2.3 制备中药雾化液,使用方便

本研究出于为消费者安全考虑,根据中医药基本理论,通过大量阅读文献,检索能够芳香化湿,清热解暑,提神醒脑,并能够起到驱蚊杀菌作用的中药方剂。本产品将广藿香、佩兰、香薷、薄荷、银花、艾叶、冰片等药物制备成中药药液雾化剂,进行雾化工作,使用安全方便,克服了因使用消毒剂空调菌产生耐药性的缺点。

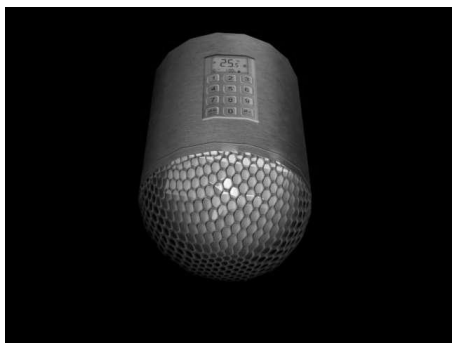


图 2 智能超声雾化降温系统侧面图

Fig.2 Profile of Intelligent Ultrasonic Atomization Cooling System

3 家用超声雾化降温器的社会价值

3.1 设计精当且费用低廉

本设计基于克服暑期室内高温的环境以及细菌蚊虫的滋生,旨在提供更好雾化降温的方法,对于家居生活,能够解除暑病发

生的同时起到驱杀蚊虫细菌、提神醒脑,又能起到防止细菌传播,减少疾病发生的特点。能够为广大家庭营造清凉舒适的家居环境,预防疾病发生,同时能够净化空气,提神醒脑,有益于身体健康,提高人们生活质量。

3.2 社会经济价值大

家用超声雾化降温器开发能够使消费者足不出户就能够享受清凉、提神醒脑,有利于缓解工作的疲劳,贴近民生。随着“健康中国”发展战略以及中医药的“治未病”思想也在深刻地影响并改变着各行各业。本设计材料简便易取,价格低廉,对环境友好,市场前景广阔,有良好的发展前景。

结论:通过对预防暑病的临床观察,以及对家用雾化器的市场调研,设计与研发,本家用超声雾化器在设计上采用了智能温控、360°自动旋转、中药雾化配方、多雾化片工作的方法,能够预防暑病和空调病发生,同时起到驱杀蚊虫,提神醒脑,防止细菌滋生,减少疾病发生的作用,能够为广大家庭营造清凉舒适的家居环境,发展前景良好,经济效益高。

参考文献

- [1]李京.高温热浪对济南人群健康的影响及社区干预研究[D].山东大学,2017.
- [2]张玛.中国夏季高温变化特征及其影响过程研究[D].南京信息工程大学,2011.
- [3]朱光辉.暑邪[N].家庭医生报,2008-05-19(007).
- [4]李旻旻.空调病 看不见的健康杀手[J].绿色中国,2014(15):72-73.
- [5]吹空调四个部位易患空调病[J].粮食问题研究,2013(05):52.
- [6]王泽贤,曾力卜,黄周满.高校空调系统微生物污染调查分析[J].环境与发展,2018,30(01):161-162.
- [7]张龄元.基于暑淫致病理论研究[D].北京中医药大学,2015.
- [8]张慧,牛阳.中药喷雾剂用于空气消毒的研究进展[J].光明中医,2011,26(10):2144-2146.

(本文文献格式:洪森楷,文乐冰,吴汶丰,等.一种家用智能超声雾化降温器[J].广东化工,2020,47(3):167)