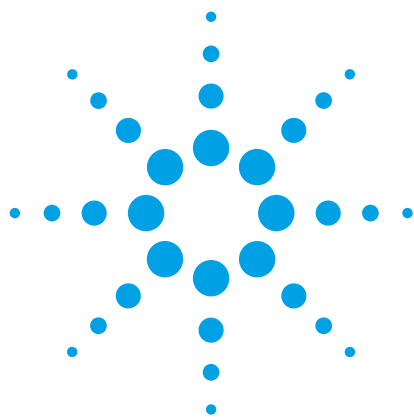




使用安捷伦 7697A 顶空进样器多次顶空萃取法测定聚苯乙烯颗粒中的残留单体和溶剂

应用简报

作者

Wenwen Shen & Chunxiao Wang
安捷伦科技（中国）有限公司
英伦路 412 号
外高桥保税区
上海 200131
中国

Roger Firor
安捷伦科技有限公司
2850 Centerville Road,
Wilmington DE 19808
美国

摘要

研究采用安捷伦 7697A 顶空进样器和安捷伦 7890A 气相色谱联用开发了一种用于测定聚苯乙烯颗粒中残留单体和溶剂的多次顶空萃取（MHE）的方法。聚苯乙烯颗粒在经过多次顶空萃取处理前要进行冷冻研磨。研究详细讨论了样品平衡的顶空温度和时间的优化问题。同一批次样品中，每个分析物质的重复性相对标准偏差（RSD）一般小于 2%，不同批次样品的重现性通常小于 5.6%。

前言

聚苯乙烯是用途最广的塑料之一，它被广泛应用于各种日常消费品中，如饭盒、水杯、餐具和玩具等。残留的苯乙烯可以从这些产品中转移，并与使用者接触。目前已有大量针对苯乙烯急性毒性的研究。它对皮肤和粘膜有刺激和麻醉作用。应该尽可能降低聚苯乙烯中苯乙烯单体的含量。因此，开发一种用于分析聚苯乙烯中残留苯乙烯的速度快、重现性好的方法，对优化聚合物的生产工艺和控制聚苯乙烯的产品质量至关重要。

分析固体聚合物中的残留杂质和单体通常都具有很大的挑战性。传统方法是将样品溶于有机溶剂中，然后直接进入气相色谱进行分析。然而，聚合物溶液直接进样最大的问题是需要对色谱柱和进样口衬管进行频繁的维护和更换，以确保系统不受污染。另外，还有一个潜在的风险，样品在进样口的高温下会发生降解。简单的替代方法是使用顶空技



Agilent Technologies

术，对固体样品在特定温度和平衡时间下的顶空气体进行分析。因为不能在相同的基质干扰下创建校准曲线，故此方法需要对样品基质进行补偿。多次顶空萃取（MHE）是一种在理论上需要对样品进行无穷次萃取的方法，它将分析物的总量相加并与外标法对比进行定量。

本应用讨论了多次顶空萃取的操作步骤，用于分析聚苯乙烯颗粒中苯乙烯这样的残留单体以及乙苯和异丙苯这样的溶剂。

实验

样品制备

将 3 mm x 4 mm 的聚苯乙烯（PS）颗粒用 SPEX 6879 冷冻研磨机粉碎，避免聚苯乙烯的热降解。称量大约 3 g 聚苯乙烯颗粒置于 25 mL 研磨瓶中。本分析采用以下的优化方法进行操作：

预冷却	10 min
运行	2 min
循环冷却	1 min
循环	5
速率	25 Hz

准确称量约 0.4 g 的聚苯乙烯粉末于 20 mL 顶空样品瓶中。本报告重点讨论乙苯（EB）、异丙苯和苯乙烯单体（SM）。将 2 µL 含有 10% v/v 乙苯、异丙苯和苯乙烯单体的二甲基甲酰胺（DMF）溶液加入到 20 mL 顶空样品瓶中作为外标。

仪器配置

所有实验都使用 7697A 顶空进样器（HSS）和 7890A 气相色谱完成。7890A 气相色谱配置分流/不分流进样口和火焰离子化检测器。使用 DB-FFAP 色谱柱（30 m x 0.32 mm，1.8 µm）进行分离。图 1 为系统配置示意图。

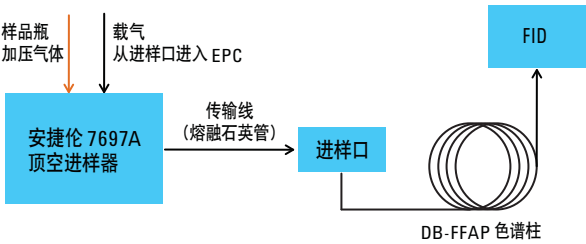


图 1. 聚苯乙烯颗粒中残留单体和溶剂分析的仪器配置示意图

使用氦气做载气和样品瓶的加压气体。7890A 气相色谱控制载气流从带有 EPC 的进样口进入到 7697A HSS，然后通过传输线再回到进样口。使用预先切割好的进样口焊接件通过隔垫连接 HSS 传输线（0.53 mm 内径去活熔融石英管）和气相色谱。通过 7697A 中的动力控制模块（PCM）提供样品瓶的加压气体控制。

仪器参数

表 1 列出了顶空进样器和气相色谱的各项参数。

表 1. 聚苯乙烯颗粒中残留单体分析的系统参数

气相色谱	安捷伦 7890A 气相色谱
进样口	分流/不分流，200 °C， 载气：氦气，分流比：5:1
色谱柱	DB-FFAP 色谱柱：30 m x 0.32 mm，1.8 µm， 恒流，4 mL/min
柱箱	50 °C（5 min），以 5 °C/min 升温至 95 °C， 再以 40 °C/min 升温至 200 °C
检测器	FID：230 °C；H ₂ ，40 mL/min；空气，350 mL/min； N ₂ 25 mL/min
顶空进样器	安捷伦 7697A 顶空进样器
温度	顶空柱箱，120 °C；阀/样品环，120 °C； 传输线，120 °C
时间	样品瓶平衡： PS 粉末 120 min， 标准溶液 30 min， 进样时间 0.5 min
样品瓶	20 mL 顶空样品瓶；样品瓶振摇设置，9； 样品瓶压力从 15 psi 以 20 psi/min 降到 10 psi， 填充流量为 50 mL/min
萃取模式	多次萃取；每个样品瓶 12 次

在多次顶空萃取模式下，分析物被分步顶空萃取。一次顶空萃取完成后，将样品瓶压力放空，再进行平衡，接着进行下一次萃取。在两次连续萃取间隙，样品瓶被放置在进样杆上进行平衡，也就是说，在此期间，进样杆在第一次穿透样品瓶隔垫后会继续停留在样品瓶中，这样就避免了多次穿孔造成的隔垫泄露。化学工作站整合的顶空软件可以控制 7697A HSS 的全过程，确保所有操作高度自动化和高度准确性。

结果和讨论

谱图优化

标准溶液顶空萃取和冷冻研磨的聚苯乙烯颗粒（聚苯乙烯粉末）顶空萃取得到的谱图如图 2 所示。2 μL 含有 10% v/v 乙苯、异丙苯和苯乙烯单体的二甲基酰胺溶液用作外标溶液。值得注意的是，二甲基亚砆也不影响目标物的峰形，同样可以作为溶剂使用。

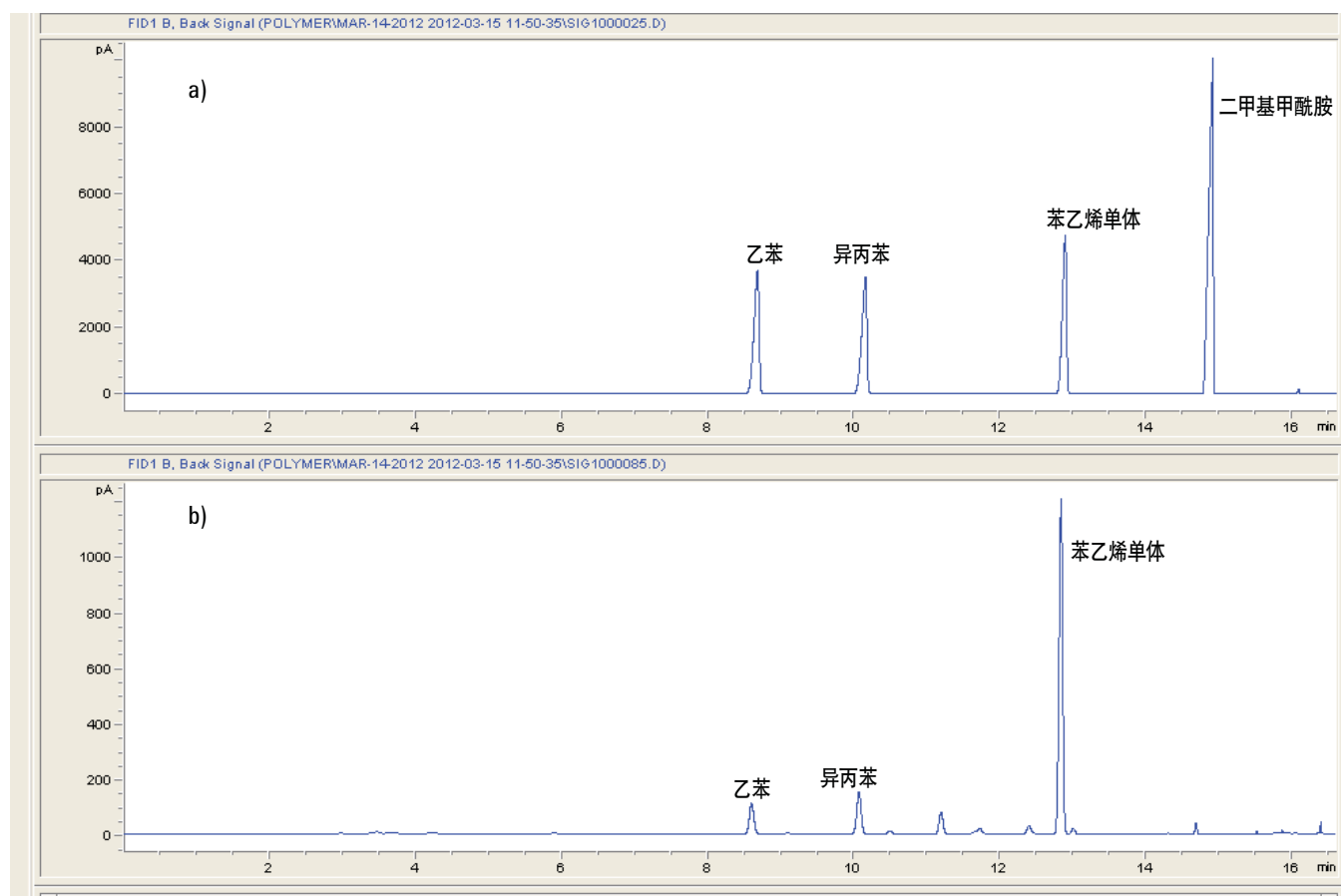


图 2. 顶空萃取得到的色谱图 a) 标准溶液 (2 μL 含有 10% v/v 乙苯、异丙苯和苯乙烯单体的二甲基酰胺溶液) b) 冷冻研磨的聚苯乙烯颗粒

顶空参数优化

本研究中, 聚苯乙烯颗粒在 120 °C 下平衡, 此温度比聚苯乙烯的玻璃化转变温度 (100 °C) 高 20 °C [1]。玻璃化发生在一个很窄的温度区域内, 而玻璃化转变温度即此区域的中间温度。这种相变提高了固体样品的扩散速率, 使得其在很短的时间内就能达到热平衡。通常, 平衡温度要等于或略高于聚合物的玻璃化转变温度 [2]。对于高分子聚合物, 不推荐使用太高的温度, 因为此温度下会发生解聚和其他副反应, 在空气中尤其如此。对聚苯乙烯进行了不同的最高达 250 °C 的平衡温度测试, 发现 150 °C 或更高温度下, 固体基质颜色开始变暗, Gudat 的实验还发现, 当聚苯乙烯在 150 °C 下平衡长达 60 min 时, 很有可能发生降解反应 [3]。

3 mm x 4 mm 规格的聚苯乙烯颗粒测定苯乙烯单体残留、异丙苯和乙苯释放时需要平衡相当长的时间。对聚苯乙烯颗粒在 120 °C 进行了不同平衡时间的实验。图 3a 为峰面积和热平衡时间的曲线图, 此曲线表明, 分析物在 7.5 小时内未能在两相间达到平衡。Kolb 等人也在他们的实验中证明 [4], 聚苯乙烯颗粒在 120 °C 下平衡 10 小时仍未达到平衡。振荡样品瓶有助于加速平衡, 但效果非常有限。为了减少分析物的扩散, 将 3 mm x 4 mm 的聚苯乙烯颗粒用冷冻研磨机在液氮和固体二氧化碳冷却下进行低温粉碎。冷冻研磨可以防止聚苯乙烯在粉碎成微小颗粒的过程中发生热降解。聚苯乙烯最后形成的粉末粒径小于 500 μm , 可以在很短的时间内迅速达到平衡, 如图 3b 所示, 90 min 之内, 聚苯乙烯粉末基质的顶空中每个分析物的浓度足以达到平衡。粉末较大的表面积比颗粒物的表面积更有利于加快扩散速度, 所以, 聚苯乙烯粉末未达到平衡所需时间更短。

然而, 因为样品瓶系统不能达到完全密封, 尤其是在高温的条件下, 在长时间平衡后会有一小部分挥发性物质从样品瓶中释放出来。这就是为什么热平衡时间 360 min 或更长的条件下, 苯乙烯单体总量 (表现为色谱峰面积) 有所降低的原因。考虑到进行这些实验, 同一样品瓶要进行多次测定, 选定在 120 °C 下, 冷冻研磨聚苯乙烯颗粒的顶空平衡时间为 120 min。

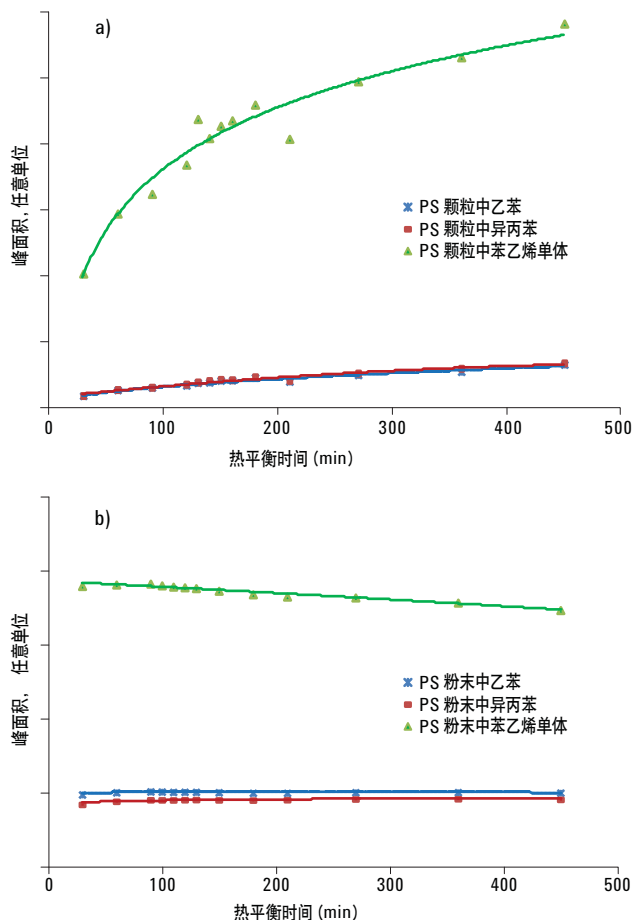


图 3. 残留单体和溶剂分析的热平衡时间 a) 聚苯乙烯颗粒 b) 聚苯乙烯粉末, 平衡温度均为 120 °C

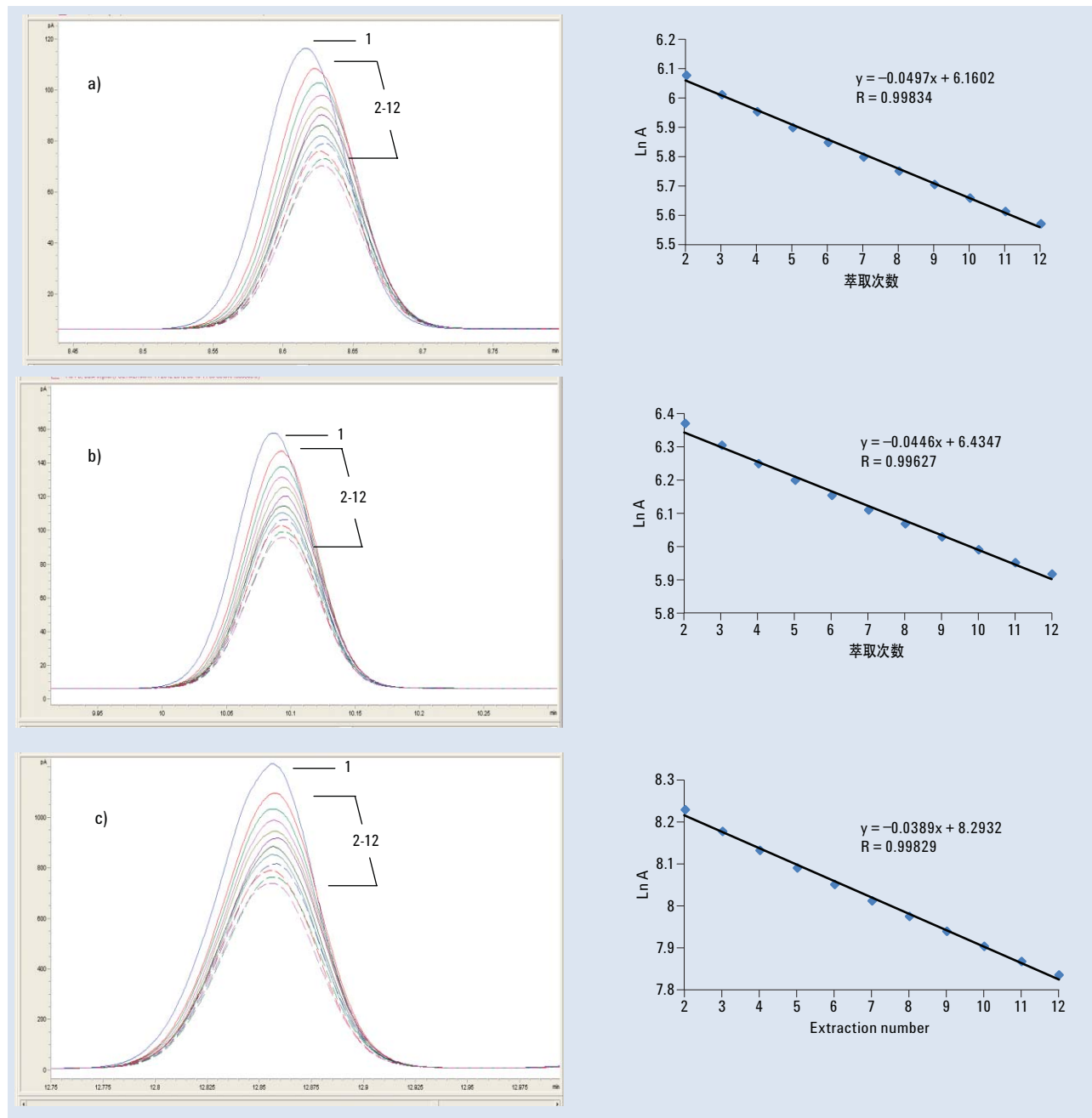


图 4. 冷冻研磨的聚苯乙烯颗粒多次顶空萃取后各分析物质的峰面积数据 a) 乙苯, b) 异丙苯, c) 苯乙烯单体。Ln A 代表峰面积的自然对数

多次顶空萃取测定

为了进行定量分析，利用相同的基质制备了校准系列。然而，对固体基质，尤其是聚合物样品的固体基质进行模拟是非常困难的。顶空瓶中的峰面积总和代表了经过无限次萃取后，固体样品中分析物的总含量。如果可以计算总峰面积，基质效应就可以忽略。多次顶空萃取技术是对同一样品进行有限次的连续顶空分析，并计算总峰面积，是一种定量分析固体样品的理想手段。因此，本研究采用多次顶空萃取技术进行冷冻研磨样品的处理。聚苯乙烯样品的多次顶空萃取测定详见附录 A。

图 4 为聚苯乙烯样品中被分析物质的多次顶空萃取谱图。经冷冻研磨的样品被萃取了 12 次，根据 Gudat 等人提出的多次顶空萃取修正模板 [3] 进行计算。一般，第一次萃取的最大峰最容易产生实验误差 [5]，所以推荐使用第二次到最后一次萃取的数据进行线性回归。这样在峰面积对数和萃取次数的每条曲线中，线性均高于 0.996。

顶空气体组成在第一次平衡和随后的平衡之间的差异会导致第一个数据点的偏离。对于第一次顶空萃取（主要的顶空气体基质是空气）所以平衡是建立在空气和聚苯乙烯粉末间的。第一次顶空萃取后顶空瓶的加压气体（氮气）占据顶空气体组成的主导地位，所以随后的平衡建立在氮气环境中。

标准溶液完全蒸发可以消除基质的影响，因此，将 2 μL 气体标准按与样品相同的步骤进行多次顶空萃取操作。因为标准溶液在 120 $^{\circ}\text{C}$ 会迅速气化，很快就可以到达平衡。因此，30 min 的平衡时间完全可以达到标准溶液样品系统的平衡要求。图 5 为标准溶液中各个被测物质的色谱图和相应的线性曲线图。样品和标准溶液的多次顶空萃取测定结果均列于表 2。通过校正已知浓度的标准溶液，可以测定聚苯乙烯样品中每个组分的含量。1g 聚苯乙烯粉末中含有 28.48 μg 乙苯，41.32 μg 异丙苯和 280.37 μg 苯乙烯单体。

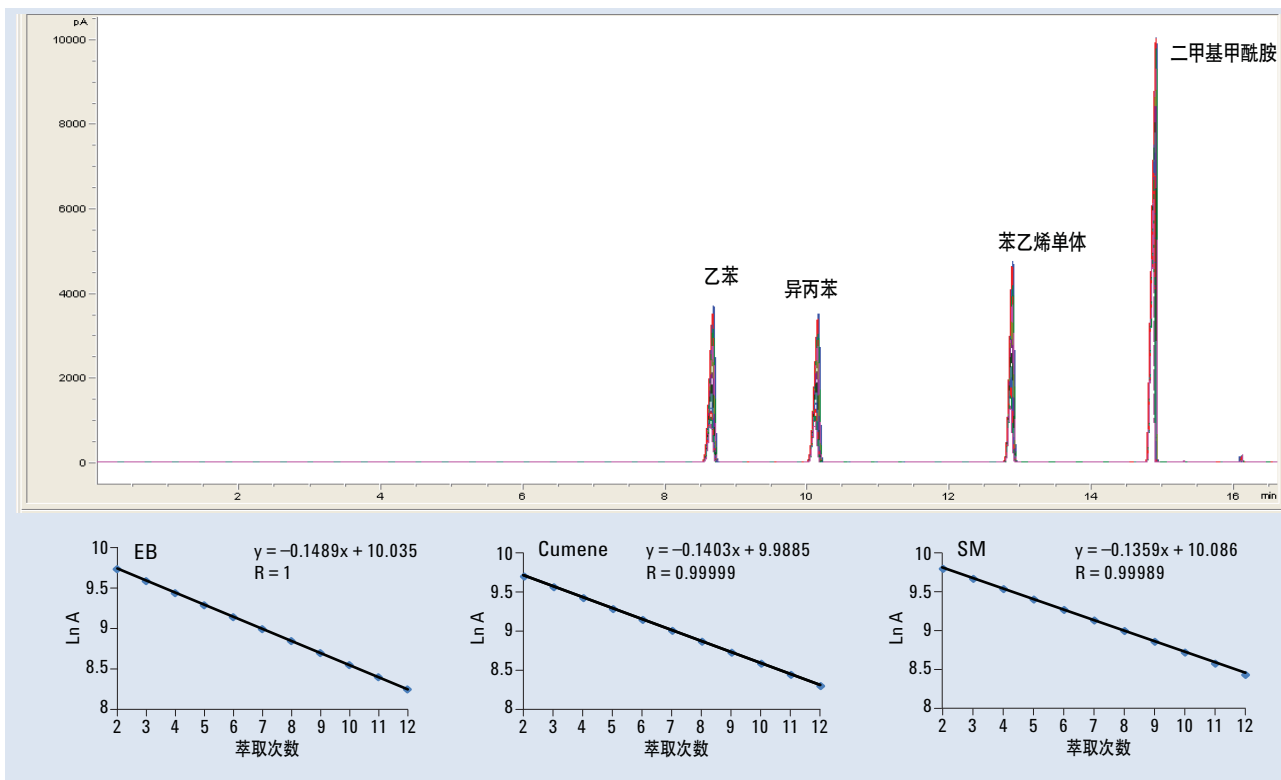


图 5. 标准溶液的多次顶空萃取数据 (2 μL 含有 10% v/v 乙苯，异丙苯和苯乙烯单体的二甲基甲酰胺溶液)

表 2. 冷冻研磨的聚苯乙烯颗粒中残留单体含量的多次顶空萃取测定

萃取次数	样品峰面积			样品峰面积		
	乙苯	异丙苯	苯乙烯单体	乙苯	异丙苯	苯乙烯单体
1	478.75	639.22	4150.68	18106.14	17164.89	18997.45
2	437.20	585.14	3755.83	16920.50	16384.76	18087.56
3	409.41	547.74	3566.36	14593.47	14291.51	15906.75
4	386.47	518.17	3408.88	12568.54	12428.93	13949.11
5	366.21	492.89	3269.04	10816.05	10797.69	12201.94
6	348.18	470.76	3142.70	9331.66	9397.79	10678.74
7	331.38	450.45	3022.54	8045.16	8170.70	9327.00
8	315.97	432.03	2912.28	6937.82	7107.78	8147.35
9	301.91	415.34	2810.70	5978.39	6174.36	7097.75
10	288.32	399.43	2711.77	5150.82	5362.73	6180.31
11	275.46	384.13	2615.65	4432.28	4649.07	5361.72
12	264.21	371.10	2533.06	3809.31	4023.95	4640.97
相关系数 R ²	0.99668	0.992555	0.996586	0.999994	0.999972	0.999775
斜率 q	0.05	0.04	0.04	0.15	0.14	0.14
截距 B	6.16	6.43	8.29	10.03	9.99	10.09
相关系数 R	0.998338	0.99627	0.998292	0.999997	0.999986	0.999888
Q = exp(-q)	0.95	0.96	0.96	0.86	0.87	0.87
1-Q	0.05	0.04	0.04	0.14	0.13	0.13
总面积 A	9498.28	14055.93	102700.7	140403.7	142345.9	161352.3
密度, g/mL	--	--	--	0.87	0.86	0.91
2 μL 标液中含量, μg	--	--	--	173.42	172.40	181.48
样品量, μg	0.412					
PS 中浓度, μg/g	28.48	41.32	280.37	--	--	--

多次顶空萃取测定的计算模板需要至少三条曲线，也就是说至少需要进行三次连续萃取。数据越多，定量结果越准确。但实际中，当样品在高温下平衡时间过长时，系统中会损失相当量的被分析物。因此，比较可行的办法是连续进行 6-12 次萃取。如果测定对准确度要求不高（误差约为 10%），在此应用中可以进行 8 次萃取。

重复性和重现性

聚苯乙烯颗粒被冷冻研磨后分成三批，每批粉末都要进行 6 次实验，均要进行多次顶空萃取处理。把所有的多次顶空萃取数据带入到计算模板（表 2），分别计算同一批次粉末不同实验的重复性和不同批次粉末不同实验的重现性。结果见表 3 所示。良好的重复性（RSD 小于 2%）和重现性（RSD 小于 5.6%）说明使用 7697A 进行多次顶空萃取操作具有高度的可靠性。

表 3. 不同批次冷冻研磨聚苯乙烯颗粒的分析结果

样品批次	实验	聚苯乙烯中乙苯 (µg/g)	聚苯乙烯中异丙苯 (µg/g)	聚苯乙烯中苯乙烯单体 (µg/g)
第一批聚苯乙烯粉末	实验 1	28.45	40.16	278.36
	实验 2	28.50	41.28	280.12
	实验 3	28.27	40.26	278.76
	实验 4	28.61	41.68	282.34
	实验 5	28.48	41.32	280.37
	实验 6	27.35	39.65	269.09
第二批聚苯乙烯粉末	实验 1	29.25	40.61	314.00
	实验 2	29.27	41.20	312.43
	实验 3	29.02	41.20	309.66
	实验 4	29.32	41.41	313.81
	实验 5	29.14	41.12	312.69
	实验 6	28.84	40.88	308.03
第三批聚苯乙烯粉末	实验 1	29.27	40.77	313.57
	实验 2	29.23	40.51	313.14
	实验 3	29.19	40.84	311.38
	实验 4	29.06	40.39	310.89
	实验 5	29.34	40.96	314.79
	实验 6	28.94	39.98	310.20
均值 (批次 1)		28.28	40.73	278.17
STD (批次 1)		0.46	0.81	4.67
RSD% (批次 1)		1.64	1.99	1.68
均值 (批次 2)		29.14	41.07	311.77
STD (批次 2)		0.18	0.28	2.40
RSD% (批次 2)		0.63	0.69	0.77
均值 (批次 3)		29.17	40.58	312.33
STD (批次 3)		0.15	0.36	1.78
RSD% (批次 3)		0.50	0.89	0.57
均值 (所有批次)		28.86	40.79	300.76
STDev (所有批次)		0.51	0.55	16.71
RSD% (所有批次)		1.77	1.34	5.55

结论

使用 7697A 顶空进样器进行多次顶空萃取操作为聚苯乙烯颗粒中的残留单体和残留溶剂提供了易于使用的定量分析解决方案。聚合物需要在进行多次顶空萃取操作前进行冷冻研磨处理变成粉末。这一步是短期内达到热平衡所必须的。校准和计算可以通过模板很方便地进行。峰面积对数对萃取次数曲线的线性可以达到 0.996, 说明冷冻研磨的聚苯乙烯颗粒可以适用于多次顶空萃取分析。同一批次样品的重复性 (RSD 小于 2%) 和不同批次样品的重现性 (RSD 小于 5.6%) 结果充分说明了该解决方案的可靠性。

参考文献

1. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, John Wiley & Sons 1989, 209-259.
2. ASTM E 1142-93b: Standard Terminology Relating to Thermophysical Properties.
3. A. E. Gudat, S. M. Brillante, Multiple Headspace Extraction-Capillary Gas Chromatography for the Quantitative Determination of Volatiles in Solid Matrices, Agilent Technologies publication 5965-0978E.
4. B. Kolb, L. S. Ettre, Static Headspace-Gas Chromatography-Theory and Practice, Second Edition, John Wiley & Sons 2006, 171-174.
5. B. Kolb, L. S. Ettre, Static Headspace-Gas Chromatography-Theory and Practice, Second Edition, John Wiley & Sons 2006, 221-222.

附录 A

下文将对聚苯乙烯样品的多次顶空萃取测量展开讨论。MHE 理论认为多次顶空萃取得到的峰面积符合指数衰减（公式 1 和 2）。当公式 1 的线性满足要求、公式 2 中的商数 Q 接近常数时，总峰面积也可以通过少量几个连续测量值计算而得，也就是说，总峰面积可以通过曲线的斜率 q 和第一次萃取的峰面积 A_1 计算而得（公式 3）。经过连续多次测定后，斜率 q 和截距 B 以及 A_1 可以通过回归方程（公式 1 和 4）获得。但由于第一次萃取的峰面积容易产生实验误差ⁱ，需要对计算公式或方法进行优化。这种误差是由于顶空气体基质在第一次平衡和后续几次平衡间的差异造成的。第一次萃取过程中，顶空气体基质主要以空气为主，平衡是建立在空气和聚苯乙烯粉末间的。在接下来的萃取中，顶空气体基质主要以样品瓶加压气体氦气为主，所以平衡建立在氦气与聚苯乙烯粉末之间。

$$\ln A_i = -q(i-1) + \ln A_1 \quad \text{公式 1}$$

$$Q = \frac{A_2}{A_1} = \frac{A_3}{A_2} = \frac{A_{i+1}}{A_i} = e^{-q} \quad \text{公式 2}$$

$$\sum_{i=1}^{i \rightarrow \infty} A_i = \frac{A_1}{1 - e^{-q}} = \frac{A_1}{1 - Q} \quad \text{公式 3}$$

$$\ln A_1 = B - q \quad \text{公式 4}$$

q : 峰面积对数对萃取次数曲线的斜率

B : 峰面积对数对萃取次数曲线的截距

A : 顶空分析物质的峰面积

i : 第 i 次萃取

由 Gudat 等人ⁱⁱ引入了一种多次顶空萃取修正计算模板，使用从第二次萃取到最后一次萃取的所有数据进行线性曲线拟合，然后再用此修正公式计算总面积（公式 5）。此模板需要至少三套数据，通过此模板计算得到每克聚苯乙烯样品中含乙苯 28.48 μg ，异丙苯 41.32 μg ，苯乙烯单体 280.37 μg 。第一个峰面积由于数据略偏于线性趋势，所以没有包括在内，峰面积对数对萃取次数曲线的线性（ $R > 0.996$ ）要优于使用全部 12 套数据的线性。为了保证应用中所有数据都获得较高的准确度，使用此模板对所有样品进行计算。

$$\sum_{i=1}^{i \rightarrow \infty} A_i = A_1 + \frac{A_2}{1 - Q} \quad \text{公式 5}$$

ⁱ B. Kolb, L. S. Ettre, Static Headspace-Gas Chromatography-Theory and Practice, Second Edition, John Wiley & Sons 2006, 221-222.

ⁱⁱ A. E. Gudat, S. M. Brillante, Multiple Headspace Extraction-Capillary Gas Chromatography for the Quantitative Determination of Volatiles in Solid Matrices, Agilent Technologies publication 5965-0978E.

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012

2012 年 8 月 10 日，中国印刷

5991-0974CHCN



Agilent Technologies