

核磁共振法测定多环芳烃中蒽含量

张奉民¹, 何重辉², 曹丽华², 张 明¹

(1. 扬州大学 测试中心, 江苏 扬州 225009; 2. 江苏出入境检验检疫局, 江苏 南京 210001)

摘要:建立核磁共振技术测定多环芳烃中蒽含量的方法。结果表明:以氘代氯仿为溶剂、四甲基硅烷为内标,在采样时间 2 s、扫描次数 256、脉冲延迟时间 2 s 时,定量核磁共振方法在蒽质量浓度为 0~3 352.700 0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的范围内线性关系良好,重复性和稳定性均达到要求。该方法快速、准确、操作简便,不需要对样品进行前处理,也无需其他标样。

关键词:多环芳烃;核磁共振技术;蒽;定量测定

中图分类号:TQ330.38;O657.2

文献标志码:B

文章编号:1000-890X(2015)06-0374-03

多环芳烃(PAHs)是指两个以上苯环以稠环形式相连的化合物,是最早被发现、数量最多的一类环境致癌物质^[1]。由于 PAHs 的高危害性,欧盟在 2005 年颁布了 2005/69/EC 指令,对轮胎中的 PAHs 进行限制。2006 年,欧盟又出台《关于化学品注册、评估、授权和限制》(REACH)法规,以立法形式对橡胶制品中的 PAHs 含量进行了限制。

控制橡胶制品中 PAHs 的含量首先要对其进行准确的定量分析。目前国内外分离和检测 PAHs 主要采用色谱法和色谱-质谱联用法^[2-4],但欧盟法规指定核磁共振(NMR)检测方法为法规符合性评定的依据。NMR 方法因为灵敏度较低,在定量分析中其应用一直受到限制,但近年来随着高分辨 NMR 仪器的出现,其在化学、食品、药物等领域定量研究中的应用已开始受到重视^[5-7]。

由于 PAHs 的控制要求准确定量,其检出限达到了 NMR 方法的极限,因此尽管已经对橡胶助剂的 NMR 谱图展开研究^[8],但还面临着许多问题,如各类 PAHs 核磁谱图的全面归属、仪器采样参数的优化、内标物的选择及影响等。因此,本工作以蒽(Chrysene)作为代表化合物,对 NMR 方法测定 PAHs 的影响因素进行考察。

基金项目:江苏省大型科学仪器设备共享服务平台理事会资助项目(BZ201202);国家质检总局科技计划项目(2013IK079)

作者简介:张奉民(1978—),男,山东肥城人,扬州大学助理研究员,硕士,主要从事核磁共振技术开发与应用研究工作。

1 实验

1.1 试剂

蒽标准品,纯度 100%,美国 AccuStandard 公司产品;氘代氯仿($\text{CDCl}_3\text{-d}$),氘代度为 99.8%,含体积分数为 0.000 3 的四甲基硅烷(TMS),德国 Sigma-Aldrich 公司产品。

1.2 仪器

Avance 600 型核磁共振谱仪,德国布鲁克公司产品,使用 5 mm TXI 探头, ^1H 观测频率为 600.23 MHz;XS205 DU 型十万分之一电子天平,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司产品。

1.3 试样制备

称取适量样品,加入 $\text{CDCl}_3\text{-d}$ 溶剂中完全溶解,分别制备质量浓度为 2.759 7, 27.386 3, 314.039 7 和 3 352.700 0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的蒽溶液。测定时移取 0.5 mL 溶液至 5 mm 核磁管中。

1.4 测定方法

试验采用 ^1H -NMR 进行定量测定。除特别注明外,主要参数如下:测试温度 298 K, Bruker 单脉冲程序,脉冲偏转角 30° , 采样次数 256, 采样数据点数 32 768, 谱宽 7 183.91 Hz, 采样时间 1.95 s, 脉冲延迟时间 2.00 s, 脉冲宽度 10.15 μs , 内标物为 TMS。

通过测定定量峰与内标峰的积分面积,按内标法计算样品中的蒽含量,计算公式为

$$W_s = \frac{(A_s/n_s)M_sW_r}{(A_r/n_r)M_r}$$

式中 W_s ——被测样品的质量浓度;
 A_s ——样品定量峰的积分面积;
 n_s ——样品定量峰积分面积包含的质子数;
 M_s ——样品的相对分子质量;
 W_r ——内标物的质量浓度;
 A_r ——内标峰的积分面积;
 n_r ——内标峰积分面积包含的质子数;
 M_r ——内标物的相对分子质量。

2 结果与讨论

2.1 定量峰的选择

蒽共含4个苯环单元(结构式如图1所示),其NMR氢谱如图2所示。由图2可见,各谱峰分别对应蒽中各类质子, $\delta=8.80$ 处(d, $J=8.4$ Hz, 2H, H-a), $\delta=8.74$ 处(d, $J=8.9$ Hz, 2H, H-b), $\delta=8.02$ 处(d, $J=8.9$ Hz, 2H, H-c), $\delta=8.01$ 处(dd, $J_1=8.0$ Hz, $J_2=0.5$ Hz, 2H, H-d), $\delta=7.72$ 处(m, 2H, H-e), $\delta=7.64$ 处(m, 2H, H-f)。

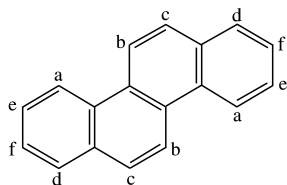


图1 蒽的结构式

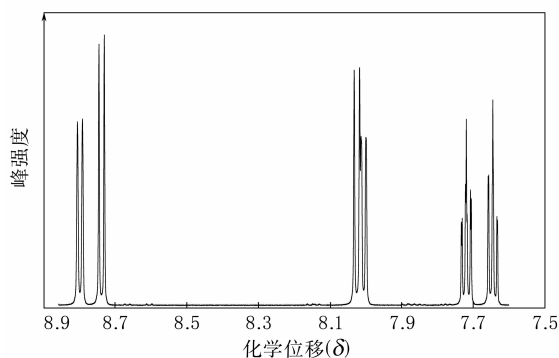


图2 蒽的 ^1H -NMR谱

蒽易溶于氯仿,溶剂中所含的TMS峰($\delta=0$ 处)与被测样品的峰完全分离,且为尖锐的单峰,采用为内标峰。试验选用蒽归属于湾区质子的H-a($\delta=8.80$ 处)和H-b($\delta=8.74$ 处)两组峰为定量峰。

2.2 扫描次数的选择

NMR的灵敏度与扫描次数的平方根成正

比,因此当样品浓度较小时,可以通过增加扫描次数获得较高的信噪比,但同时也会延长试验时间。本试验选择扫描次数为256,以便在试样浓度较小时仍具备较好的信噪比。

2.3 采样时间的影响

NMR检测得到的是时间域信号,称为自由感应衰减(FID)信号。如果采样时间短于信号完全衰减成噪声的时间,FID将被截尾,会把假信号带进谱图,使谱线畸变;若采样时间长于信号完全衰减成噪声的时间,则会因为采集到更多的噪声而使数字分辨率降低,且会延长试验时间。分别以2,4和6s采样时间采集图谱,试验结果表明,采样时间为2s时,FID即可基本衰减完全,得到基底没有振荡的相应谱峰。因此,选取采样时间为2s。

2.4 线性范围的考察

根据 ^1H -NMR定量分析的原理,当参数设置合理时,化学环境不同的氢原子吸收峰的面积与其代表的原子数目在任何质量范围内均成正比,但为进一步考察测试条件的影响,研究了蒽测定的线性范围。

将蒽标准溶液按优化后参数进行 ^1H -NMR谱测定,然后分别对定量峰和内标峰进行积分。标准曲线如图3所示,得回归方程(强制过0点)为

$$y = 0.0008x + 0.0025$$

相关因数 $R^2=1$,表明该方法在蒽质量浓度0~3352.7000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内具有良好的线性关系。

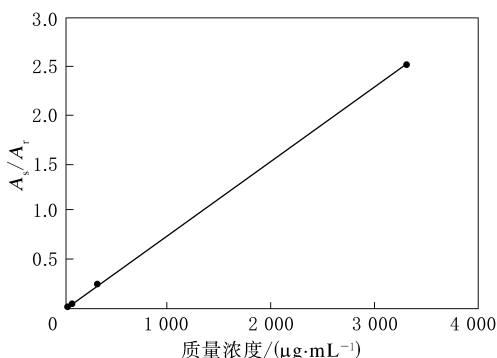


图3 蒽测定的标准曲线

2.5 脉冲延迟时间的影响

在定量NMR试验中,脉冲延迟时间(d_1)是非常重要的参数。在常规定量NMR试验中应选

取足够长的 d_1 , 对谱峰进行积分后才能得到准确的结果。分别考察了 d_1 为 1, 2, 4, 8, 14 和 20 s 时的 A_s/A_r , 如图 4 所示。由图 4 可见, d_1 增大到 20 s 时, A_s/A_r 仍在不断减小, 说明此时样品与内标物的原子核没能完全弛豫。如果仅采用常规方法定量, d_1 至少应设为 20 s, 才能得到准确的结果。而本工作中采用内标与标准曲线法进行分析, d_1 取较小的数值(2 s)即可得到比较理想的线性效果, 从而大大缩短了试验时间。

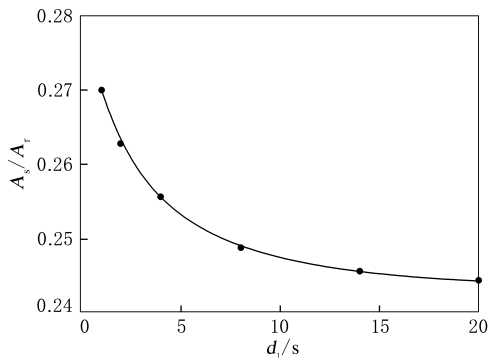


图 4 A_s/A_r 与 d_1 的关系曲线

2.6 重复性和稳定性试验

在同一试验条件下进行 6 份平行样品测定, 分别计算 A_s/A_r , 相对标准偏差为 0.43% ($n=6$), 表明该方法的重复性较好。

将样品在室温下分别放置 0, 4, 8, 12 和 16 h 后按同一试验条件进行测定, 并计算 A_s/A_r , 相对标准偏差为 1.06% ($n=5$), 表明该方法在 16 h 内稳定性较好。

3 结语

选择蒽为代表对定量 NMR 方法测定多环芳烃含量进行了初步探索。试验样品无需预处理, 也无需其他标准品, 采用氘代氯仿溶解后即可直接进行测定, 提高了分析效率, 方法的线性、重复性和稳定性均达到要求, 而且分析速度快(一般在 15 min 内即可完成样品的 ^1H NMR 谱图测定), 为多环芳烃的定量分析提供了有效手段。

参考文献:

- [1] Ronald G H. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Carcinogenicity[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- [2] 王宏菊, 刘丽, 李英, 等. 微波萃取-GC-MS 联用法测定橡胶及其制品中多环芳烃[J]. 分析试验室, 2008, 27(9): 62-65.
- [3] 董彩玉, 苍飞飞. GC/MS 内标法测定全钢载重子午线轮胎中的多环芳烃含量[J]. 轮胎工业, 2013, 33(2): 119-123.
- [4] 袁丽凤, 邹蓓蕾, 崔家玲, 等. 气相色谱-质谱联用测定橡胶制品中的多环芳烃[J]. 橡胶工业, 2009, 56(2): 242-245.
- [5] Malet-Martino M, Holzgrabe U. NMR Techniques in Biomedical and Pharmaceutical Analysis[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2011, 55(1): 1-15.
- [6] 于小波, 沈文斌, 相秉仁. 定量核磁共振技术及其在药学领域中的应用进展[J]. 药学进展, 2010, 34(1): 17-23.
- [7] 张奉民, 余华光, 胡博然. 聚乙烯醇醇解度测定的定量核磁共振技术研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(9): 78-81.
- [8] 何重辉, 曹丽华, 张赛男. 从核磁共振谱分析橡胶助剂对轮胎环保合规性的影响[J]. 橡胶科技, 2013, 14(4): 34-40.

收稿日期: 2014-12-09

一种耐温耐侵蚀改性硅橡胶电缆料

中图分类号 TQ336.4⁺2; TQ333.93 文献标志码 D

由安徽文峰电子科技集团有限公司申请的专利(公开号 CN 103554597A, 公开日期 2014-02-05)“一种耐温耐侵蚀改性硅橡胶电缆料”, 涉及的电缆料配方为: 丁腈橡胶(NBR) 10~12, 硅橡胶 20~22, 氟橡胶 12~15, 低密度聚乙烯 20~25, 炭黑 N330 24~28, 氧化锌 4~6, 硬脂酸 3~4, 碳酸钙粉 18~22, 沸石粉 10~12, 玻璃纤维 3~4, 海泡石粉 12~14, 尼龙 66 8~

10, 丙烯酸酯类共聚物(ACR)抗冲改性剂 3~5, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂粉 6~8, 间苯二甲酸酯 5~6, 甘油三醋酸酯 4~5, 多聚磷酸铵 2~3, 助剂 4~5, 硫黄 1~2, 促进剂 TMTM 1~2。该电缆料结合了 NBR、硅橡胶、氟橡胶以及低密度聚乙烯、尼龙 66 和 ABS 树脂粉的优点, 具有优异的耐高低温、耐化学侵蚀和耐老化等性能, 能够适应特定的使用环境, 市场前景广阔。

(本刊编辑部 赵敏)