

火灾污染布料中单质硫的高效液相色谱分析

摘 要

采用高效液相色谱法建立了火灾污染布料中单质硫的定量分析方法，并对污染布料样品中单质硫的检出限进行了测定。

采用 Venusil MP-C₁₈, 5 μm (4.6 mm $\times$ 250 mm) 色谱柱，流动相甲醇：水=95:5 (V/V)，流速 1.2 mL $\cdot$ min⁻¹，氦气鼓泡脱气。柱温为 25 $^{\circ}\text{C}$ ，分析时间为 10 min，进样量为 10 μL 。检测波长范围：195 nm~400 nm，定量波长：220 nm，采样速率：1.0，分辨率：1.2 nm，仪器控制：自动曝光，3D 数据采集。

单质硫的检出限为 2mg / kg，标准曲线方程为 $Y = 43922 - 5139X$ (Y 为峰面积， X 为进样量)， $r = 0.9998$ 。添加回收试验结果表明，2 mg $\cdot$ kg⁻¹、10 mg $\cdot$ kg⁻¹ 两种质量浓度添加水平的平均回收率分别为 97.80 %、86.20 %。精密度相对标准偏差 9.9093 %。以上数据表明该方法的准确度和精密度符合常量分析的要求。另外，还获得了单质硫的紫外、红外、质谱谱图，并进行了解析。

关键词：火灾污染布料；单质硫；高效液相色谱

2 材料与方法

2.1 实验部分

2.1.1 仪器及设备

高效液相色谱仪：美国 Waters 600 高压泵，配 Waters 2996 紫外可见光检测器（UV-VIS），Empower Pro 中文版色谱工作站；

色谱柱：Venusil MP -C₁₈，5 μm（4.6 mm×250 mm）；

分析天平：BS 210S，北京赛多利斯天平有限公司；

真空泵：SHZ-D（III）循环水式真空泵，巩义市英峪予华仪器厂；

进样器：50 μL 微量进样器；

具塞刻度试管；容量瓶；移液管。

2.1.2 试剂与样品

单质硫标准品：99.5 %（化学纯）；

火灾污染布料样品 1[#]，2[#]，3[#]，4[#]，5[#]，6[#]，7[#]，8[#]，9[#]，10[#]

甲醇：色谱纯，天津四友精细化学品有限公司；

试验用水为二次蒸馏水（自制），用前过 0.22 μm 滤膜；

氮气：99.999 %，0.5 MPa。

2.2 分析条件

柱温：25 °C（温度变化应不大于 2 °C）；

流动相流速：1.2 mL/min；氮气鼓泡脱气；

分析时间：20 min；

进样量：10 μL。

保留时间：单质硫约 10 min；

检测波长范围：195 nm~400 nm；

定量波长：220 nm；

采样速率：1.0；
分辨率：1.2 nm；
仪器控制：自动曝光；
3D 数据采集。

2.3 溶液的配制

2.3.1 标准溶液的配制

称取 0.1 g（精确至 0.000 2 g）单质硫标样于 100 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度，制成 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液备用。

2.3.2 样品溶液的配制

2.3.2.1 空白溶液的配制

取溶剂甲醇 100mL 于圆底烧瓶中，置于旋转蒸发器中旋干（浓缩）后再加入 2.4mL 甲醇，振荡，使烧瓶内壁上残留的物质溶解，作为样品的空白对照，检验甲醇中是否有干扰物质。

2.3.2.2 空白样品的配制

称取未被污染的布料 5g 于碘量瓶中，加入 100mL 甲醇，振荡 2h，取出布料于布氏漏斗中，用少量（约 10mL）甲醇洗涤布料，再转移至圆底烧瓶内置于旋转蒸发器中旋干，然后加入 2.4mL 甲醇，振荡，溶解烧瓶内壁上的物质。

2.3.2.3 样品溶液的配制

称取 10 份被污染布料，每份约为 5g 左右于碘量瓶中，加入 100mL 甲醇，振荡 2h，取出布料于布氏漏斗中，用少量（约 10mL）甲醇洗涤，转移至圆底烧瓶中并用旋转蒸发器旋干，再加入 2.4mL 甲醇，振荡，溶解烧瓶内壁的物质。

2.4 色谱柱和流动相比例的选择

2.4.1 色谱柱的选择

固定流动相比比例为甲醇:水=95:5 (V/V)，流速为 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ，单质硫的进样量为 10 μL ，分别选用 Venusil MP- C_{18} 色谱柱、Waters Spherisorb NH_2 柱、

Waters Spherisorb CN 柱以及 Waters Spherisorb Phenyl 柱对单质硫的样品进行测定，选择最佳色谱柱。

2.4.2 流动相比比例的选择

在确定色谱柱之后，固定流动相的流速为 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ，进样体积为 $10 \mu\text{L}$ ，甲醇:水 = 95:5, 70:30, 65:35, 45:55 (V/V) 对单质硫样品进行测定，选择最佳的流动相比比例。

2.5 方法学数据的测定

2.5.1 检出限的测定

取 2.3.1 所配制的标准溶液，然后用甲醇稀释成 20、10、4、2mg/kg 的溶液，对这些溶液进行色谱分析，确定单质硫的检出限（3 倍信噪比）。

2.5.2 标准曲线的绘制

取 2.3.1 所配制的标准溶液，用甲醇分别稀释成浓度为 1.5mg/L、3.0mg/L、4.5mg/L、6.0mg/L、7.5mg/L、9.0 mg/L 的单质硫标准溶液，在最终确定的分析条件下进样分析，然后以峰面积 A 对进样量 m 绘制单质硫的标准曲线。

2.5.3 添加回收试验

对单质硫的标样进行添加回收试验，添加浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 两个水平。每个添加水平做 5 次重复测定，计算其回收率。分别称量约 5g 被污染的布料于碘量瓶中，低水平加入 1mL10mg/L 的单质硫标样；高水平加入 5mL10mg/L 的单质硫标样，余同 2.3.2.2。

2.5.4 精密度的测定

在最终确定的分析条件下，按 2.3.2 方法对 10 个被污染布料样品进行测定，计算其相对标准偏差。

3 结果与讨论

3.1 分析条件的确定

3.1.1 色谱柱的选择

固定流动相比比例为甲醇:水=95:5 (V/V), 流速为 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 单质硫的进样量为 $10 \mu\text{L}$, 选用 Venusil MP-C₁₈ 色谱柱对单质硫的样品进行测定, 较其他的色谱柱可以得到较好的分离效果, 峰形较好且保留时间适中, 故最终选用 Venusil MP-C₁₈ 色谱柱。

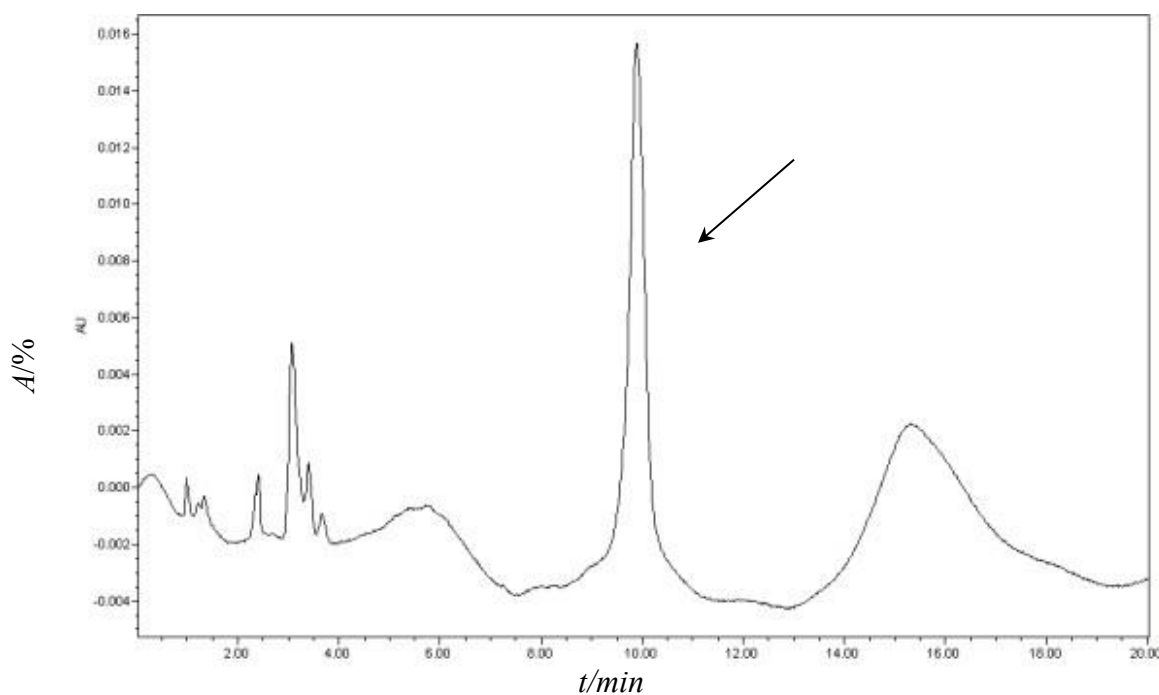


图 3-1 MP-C₁₈ 柱色谱分离图

Fig 3-1 HPLC of MP-C₁₈

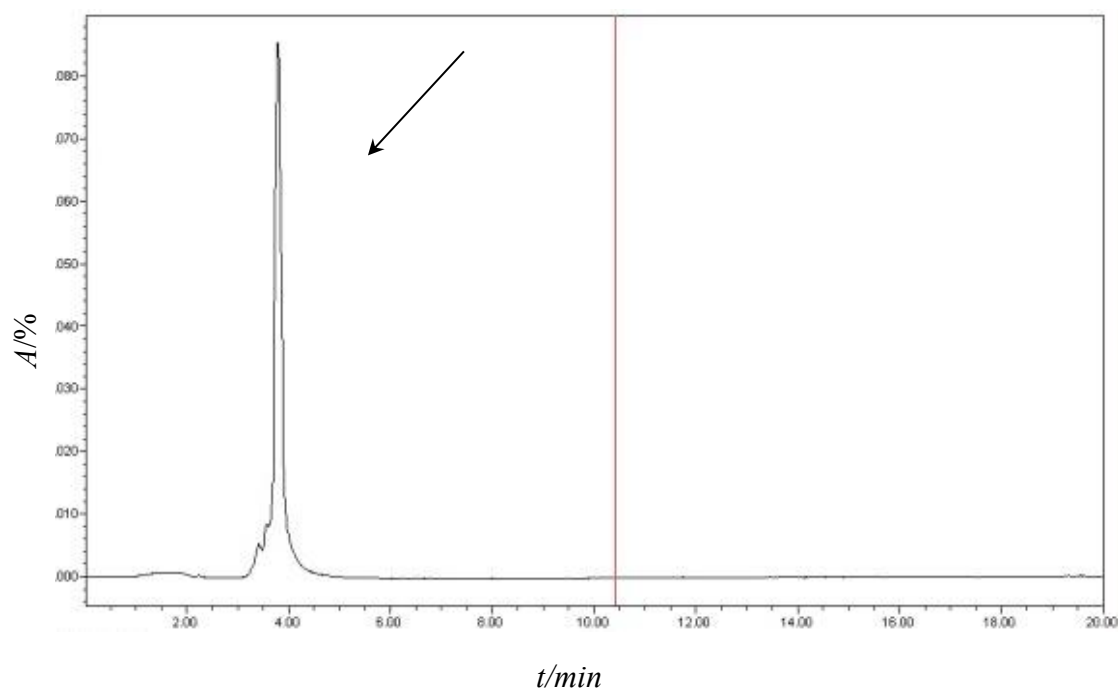


图 3-2 氨基柱色谱分离图

Fig 3-2 HPLC of Waters Spherisorb NH2-

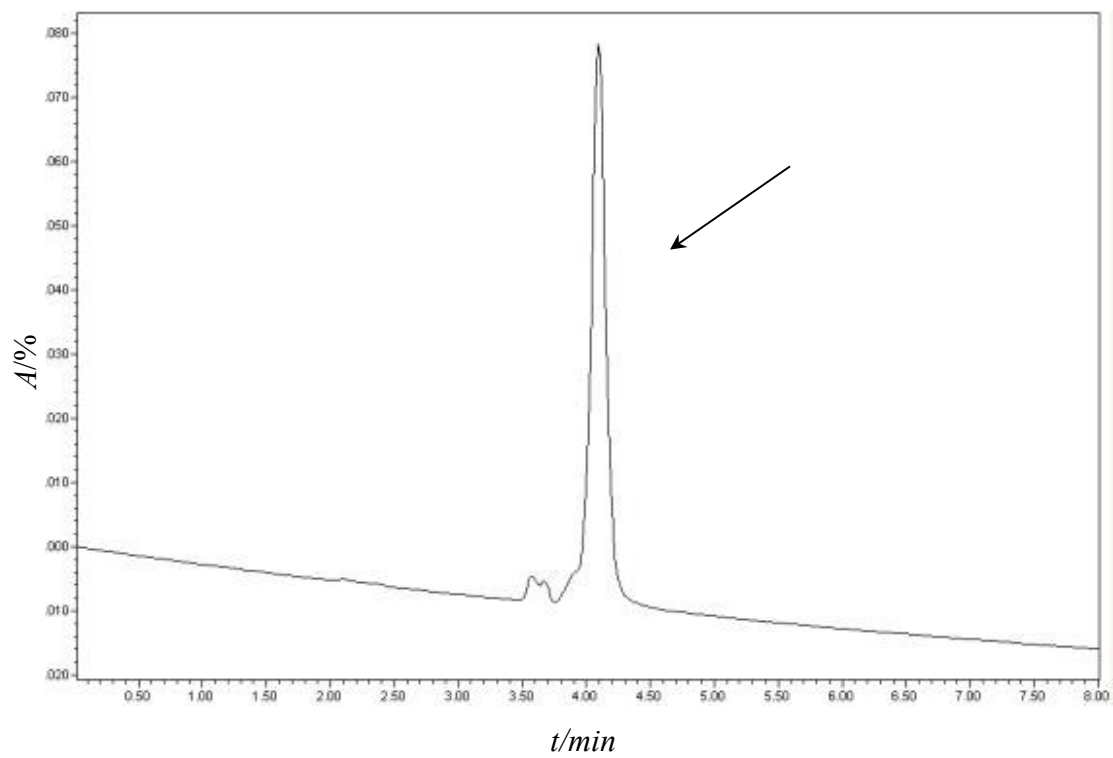


图 3-3 苯基柱分离色谱图

Fig 3-3 HPLC of Waters Spherisorb Phenyl

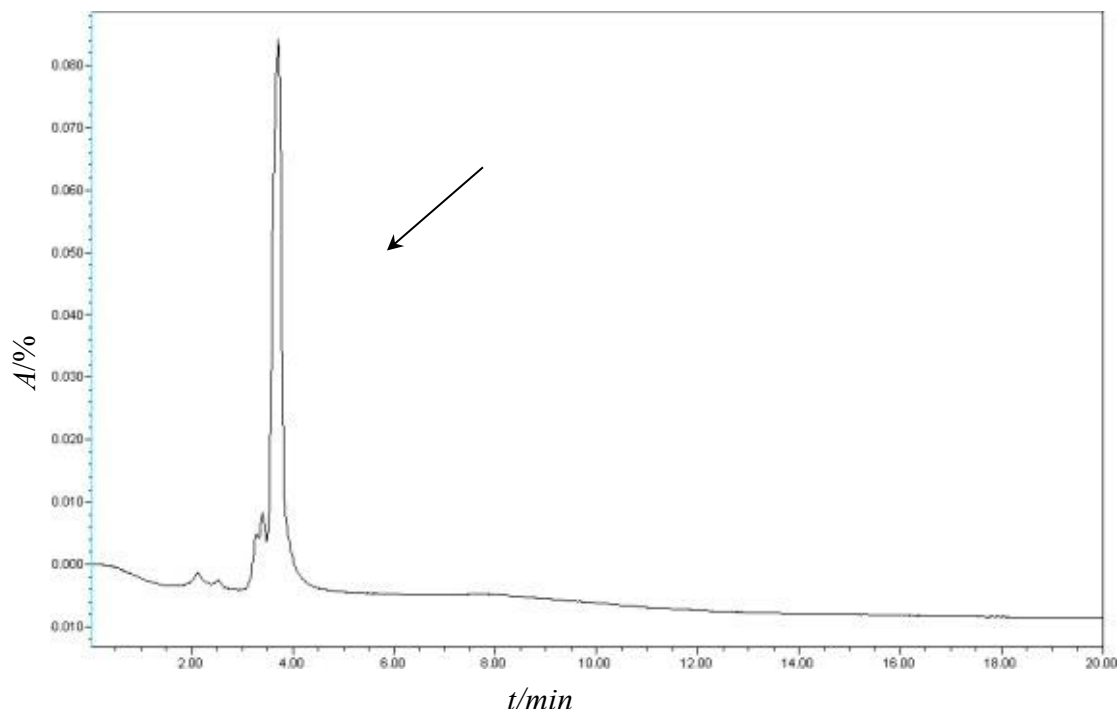


图 3-4 氰基柱色谱分离图

Fig 3-4 HPLC of Waters Spherisorb CN-

3.1.2 流动相比比例的选择结果

使用 Venusil MP-C₁₈ 色谱柱，固定流动相的流速为 1.2 mL · min⁻¹，单质硫的进样体积为 10 μL，甲醇:水 = 95:5、70:30、65:35、45:55 (V/V) 对单质硫样品进行测定，选择最佳的流动相比比例。

当甲醇:水 = 45:55、70:30、65:35 (V/V) 时，杂质峰与样品峰不能完全分离；只有当甲醇:水 = 95:5 (V/V) 时，单质硫的保留时间适中，峰型较对称，没有拖尾现象，可以获得较好的分离，最终确定为本试验流动相配比。

故最终确定的分析条件应为：

色谱柱：Venusil MP-C₁₈，5 μm (4.6 mm×250 mm)；

柱温：25 °C (温度变化应不大于 2 °C)；

流动相：甲醇:水 = 95:5

流动相流速：1.2 mL/min；氮气鼓泡脱气；
 分析时间：20 min；
 进样量：10 μ L；
 检测波长范围：195 nm~400 nm；
 定量波长：220 nm；
 采样速率：1.0；
 分辨率：1.2 nm；
 仪器控制：自动曝光；
 3D 数据采集。

3.2 检出限

单质硫的检出限为 2 mg/kg。

3.3 标准曲线

以峰面积 A 与相应的浓度 C 绘制单质硫常量分析的标准曲线。得到单质硫的线性回归方程 $Y = 43922 - 5139X$ ，相关系数 $r = 0.9998$ ，单质硫样品在 $1.5 \sim 9.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围线性关系良好。其标准曲线见图 3-5。

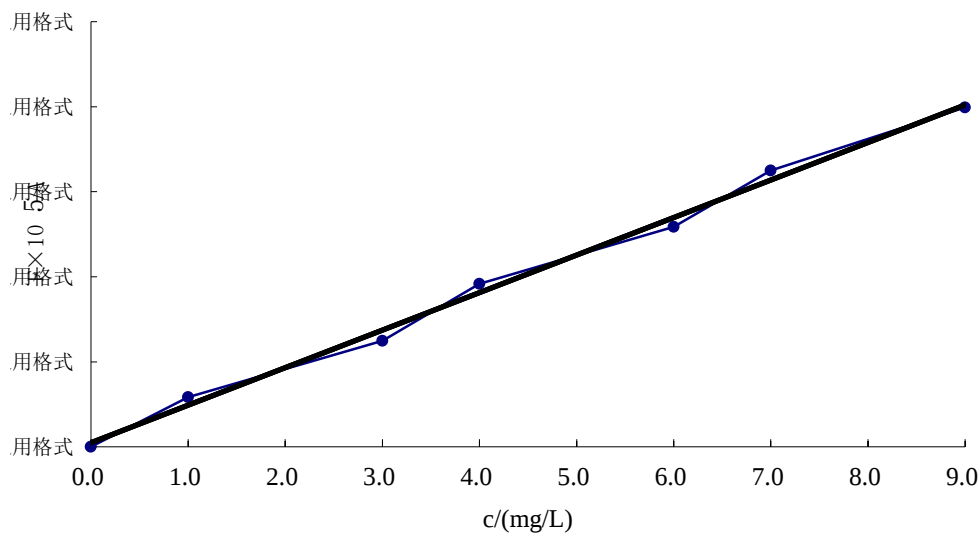


图 3-5 单质硫的标准曲线

Fig.3-5 The standard curve of Sulphur

3.4 准确度试验结果

用添加回收率表示准确度。称取适量的单质硫的样品和标准品，置于同一容量瓶中，倍量法配制 2 个水平(2 mg · kg⁻¹，10 mg · kg⁻¹)样品溶液，每个水平的样品配制 5 份，在 3.1 分析条件下，测定添加回收率。低浓度添加的回收率为 84.00 % ~ 106.00 %，平均回收率为 97.80 %。高浓度添加的回收率为 81.00 % ~ 93.00 %，平均回收率为 84.50 %。添加回收的试验结果表明其准确度满足常量分析的要求。单质硫样品的 2 mg · kg⁻¹，10 mg · kg⁻¹ 两个水平的添加回收试验结果见表 3-1。

表 3-1 单质硫的添加回收试验结果
Tab.3-1 Recovery of Sulphur

低水平添加 (2 mg · kg ⁻¹)				高水平添加 (10 mg · kg ⁻¹)			
添加量 Fortification/mg	回收率 Recovery /%	平均回收率 Average/%	RSD/%	添加量 Fortificatio n/mg	回收率 Recovery /%	平均回收率 Average/%	RSD/%
0.01	106.00	97.80	0.0904	0.05	81.00	86.20	0.0576
0.01	96.00			0.05	82.00		
0.01	84.00			0.05	86.00		
0.01	105.00			0.05	89.00		
0.01	98.00			0.05	93.00		

3.5 精密度试验结果

为了更好的检验结果的重现性，称取 10 个火灾污染布料样品于 100 ml 容量瓶中，用甲醇定容，按 3.1 色谱条件测定，测得结果见表 3-2，计算 RSD 为 9.9093 %，可见本方法精密度良好。精密度试验结果见表 3-2。

表 3-2 单质硫的精密度测定结果
Tab.3-2 Precision date of Sulphur

序号 <i>No.</i>	称样量 Sample/g	测定值 Measured value/%	平均值 Average/%	S_x /%	相对标准差 <i>RSD</i> /%
1 [#]	5.0079	106.00	92.00	9.1165	9.9093
2 [#]	5.0031	96.00			
3 [#]	5.0034	84.00			
4 [#]	5.0023	105.00			
5 [#]	5.0026	98.00			
6 [#]	5.0031	81.00			
7 [#]	5.0041	82.00			
8 [#]	5.0078	86.00			
9 [#]	5.0019	89.00			
10 [#]	5.0065	93.00			

3. 6 单质硫的高效液相色谱分离图

在 3.1 条件下进样分析，得到高效液相色谱分离图，见下图： .

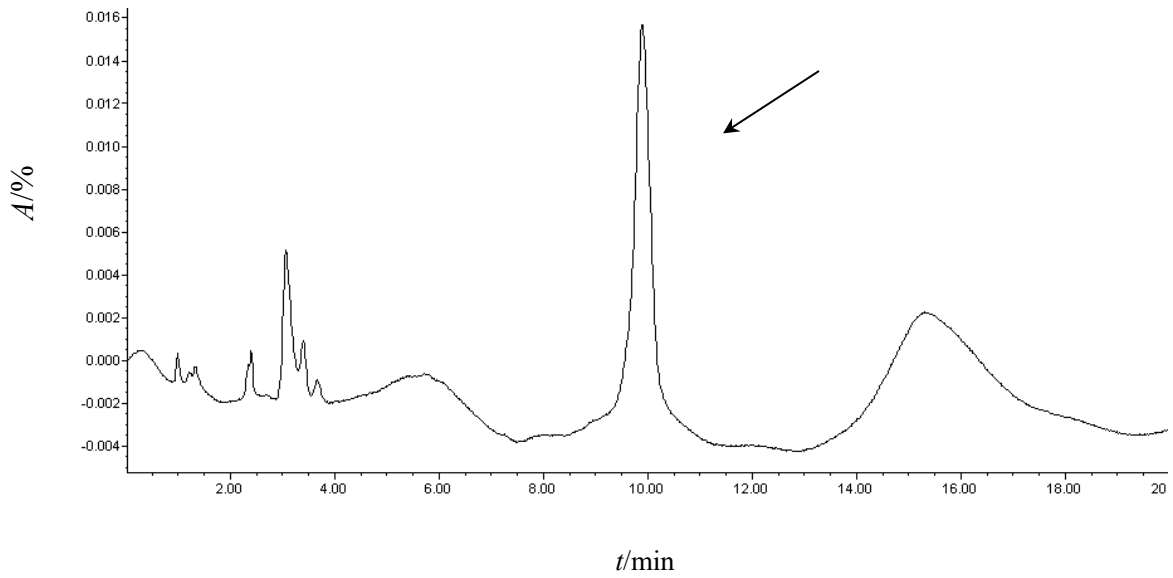


图 3-6 空白布料的色谱分离图

Fig.3-6 HPLC of CK

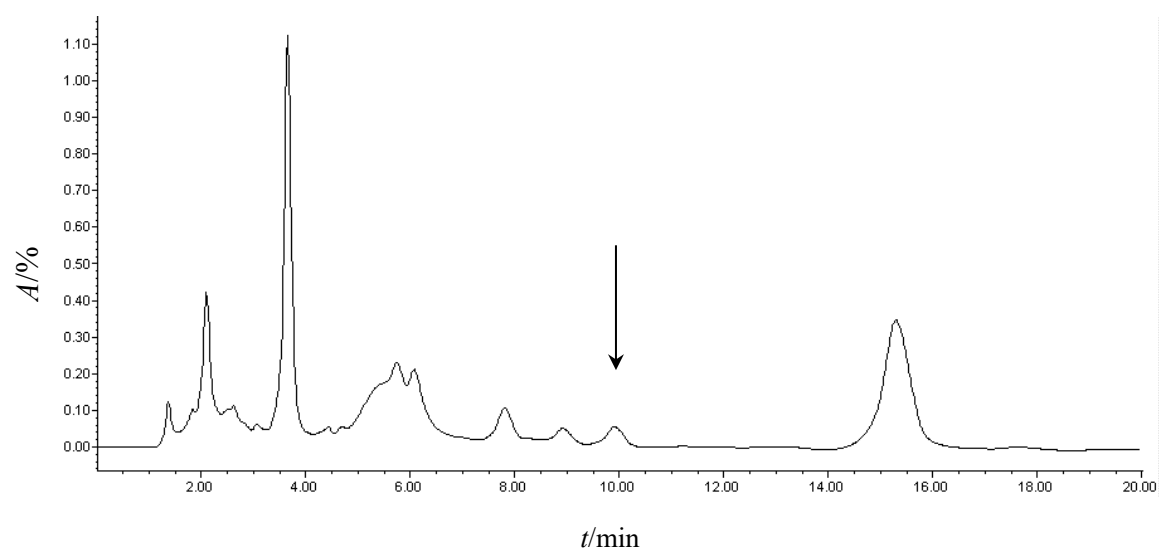


图 3-7 1#样品色谱分离图

Fig 3-7 HPLC of sample 1#

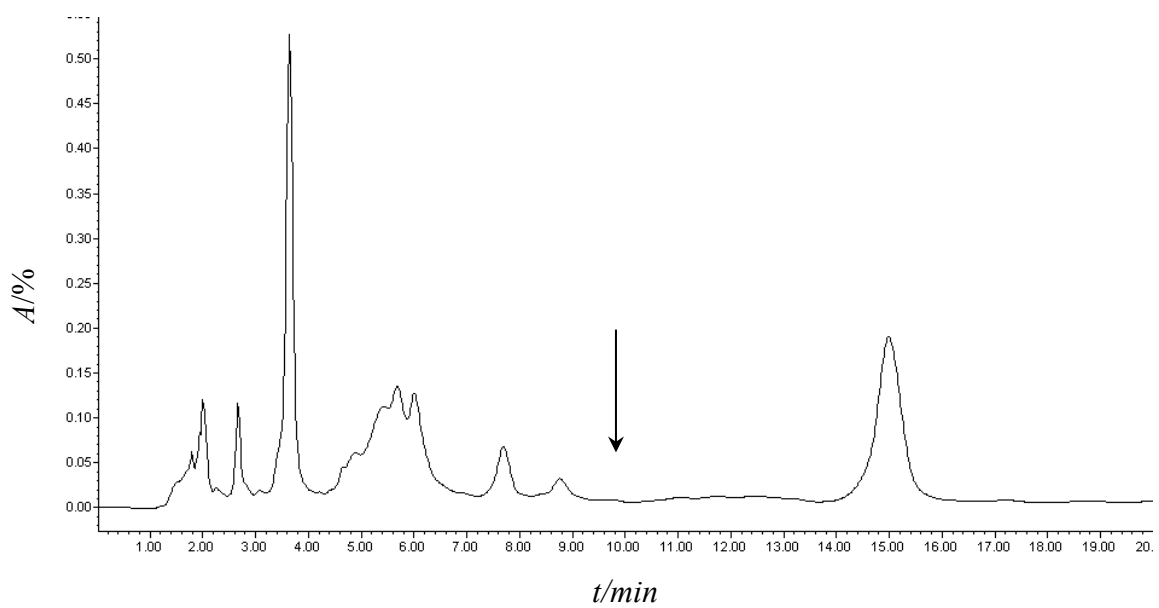


图 3-8 2#样品色谱分离图

Fig 3-8 HPLC of sample 2#

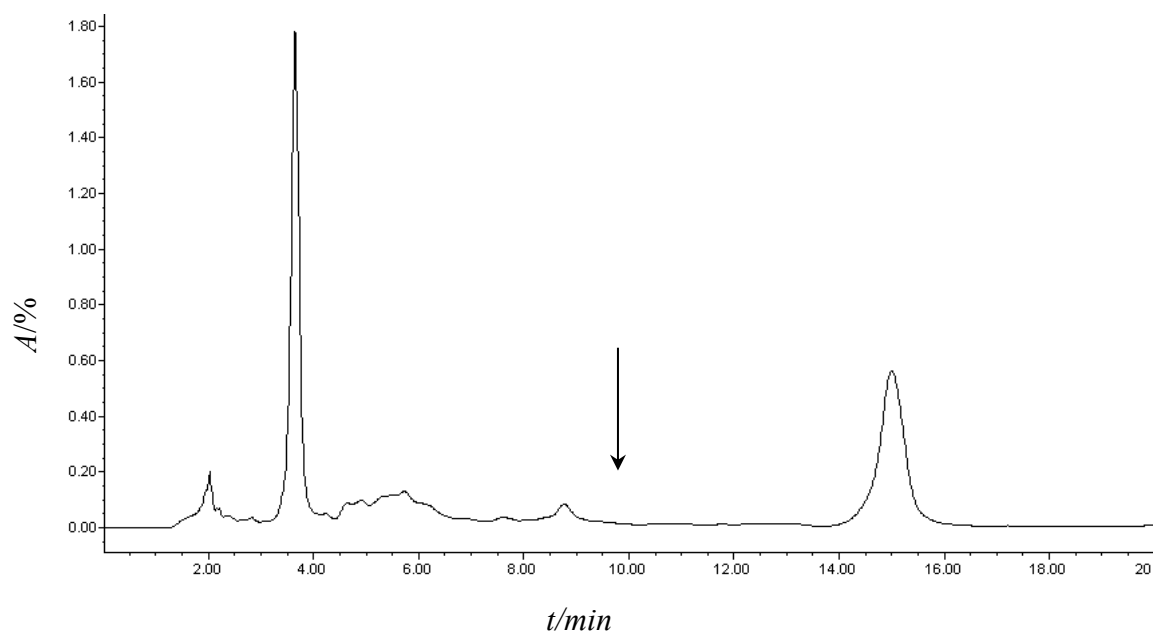


图 3-9 3#样品色谱分离图

Fig 3-9 HPLC of sample 3#

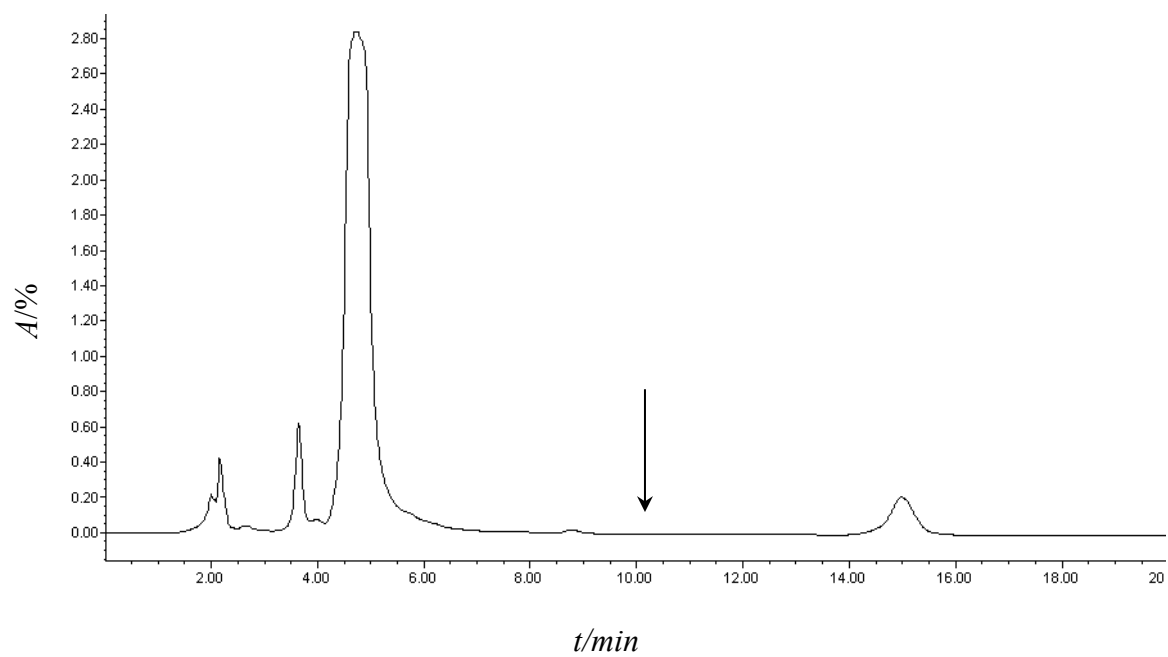


图 3-10 4#样品色谱分离图

Fig 3-10 HPLC of sample 4#

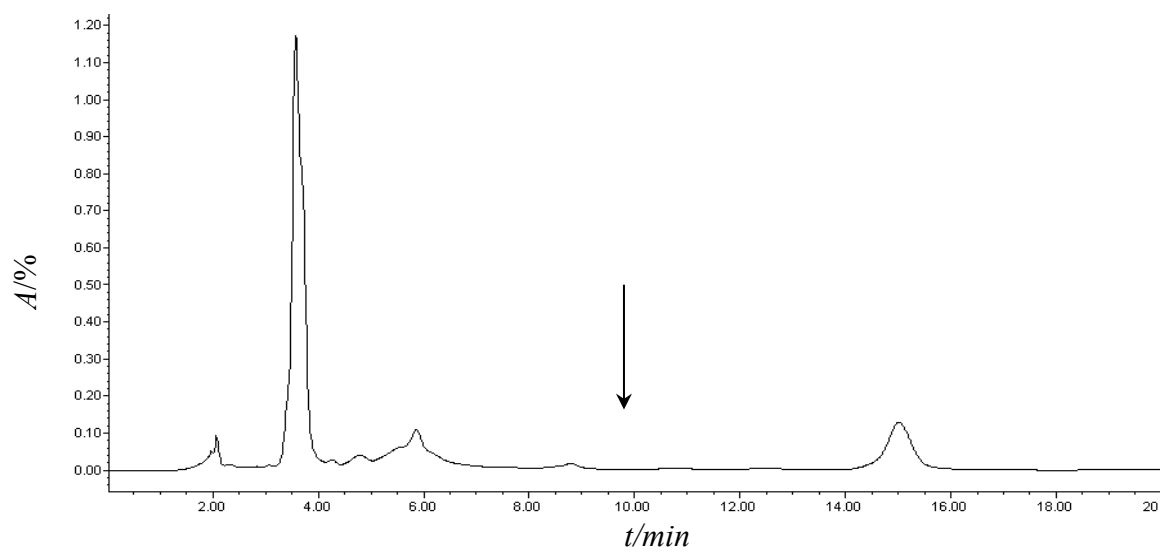


图 3-11 5#样品色谱分离图

Fig 3-11 HPLC of sample 5#

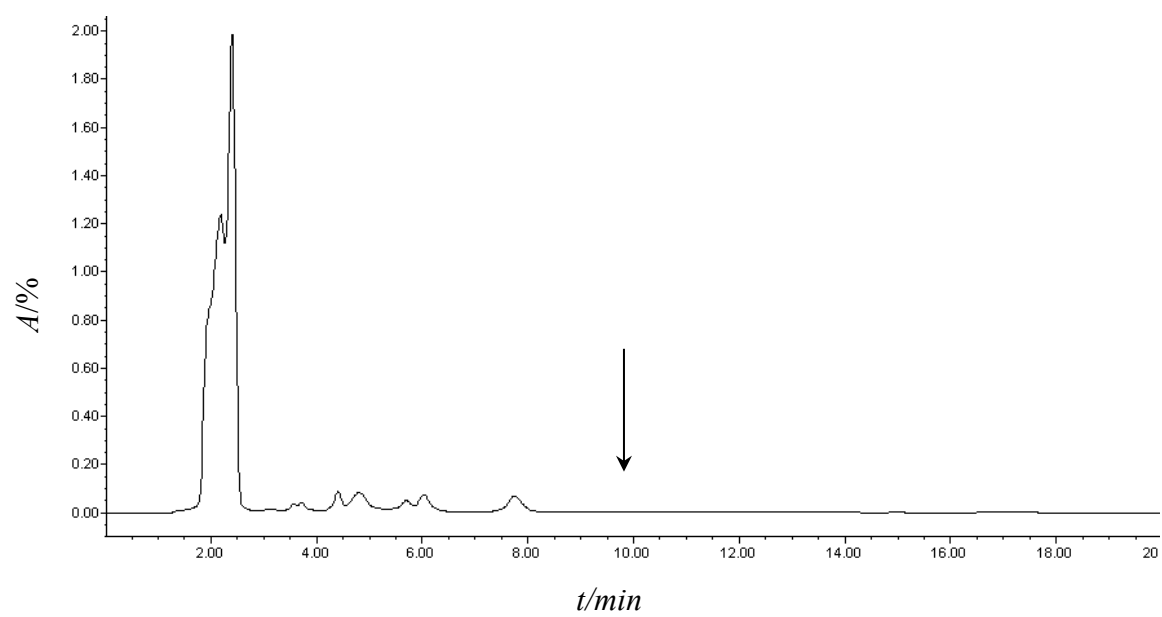


图 3-12 6#样品色谱分离图

Fig 3-12 HPLC of sample 6#

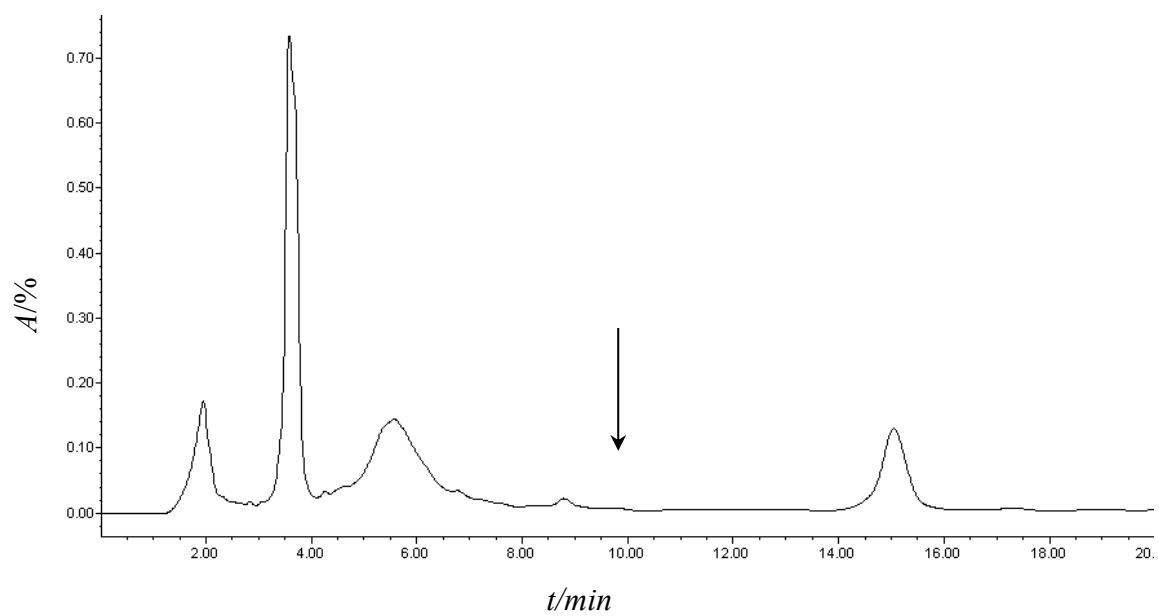


图 3-13 7#样品色谱分离图

Fig 3-13 HPLC of sample 7#

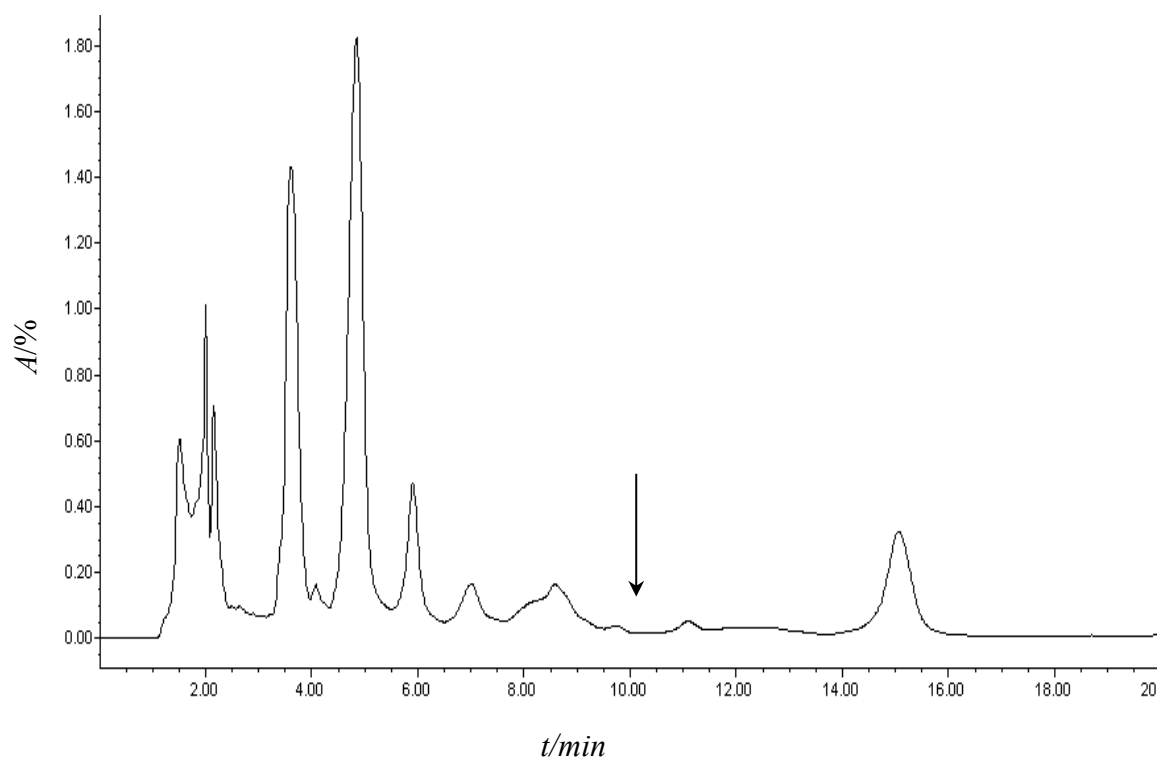


图 3-14 8#样品色谱分离图

Fig 3-14 HPLC of sample 8#

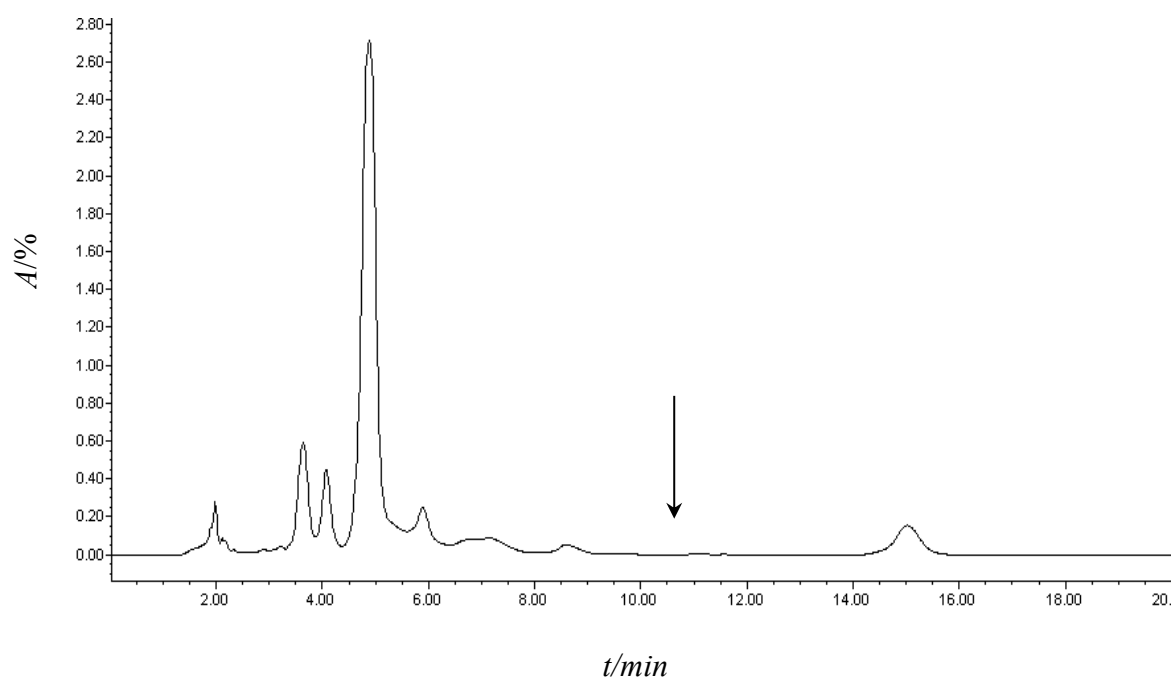


图 3-15 9#样品色谱分离图

Fig 3-15 HPLC of sample 9#

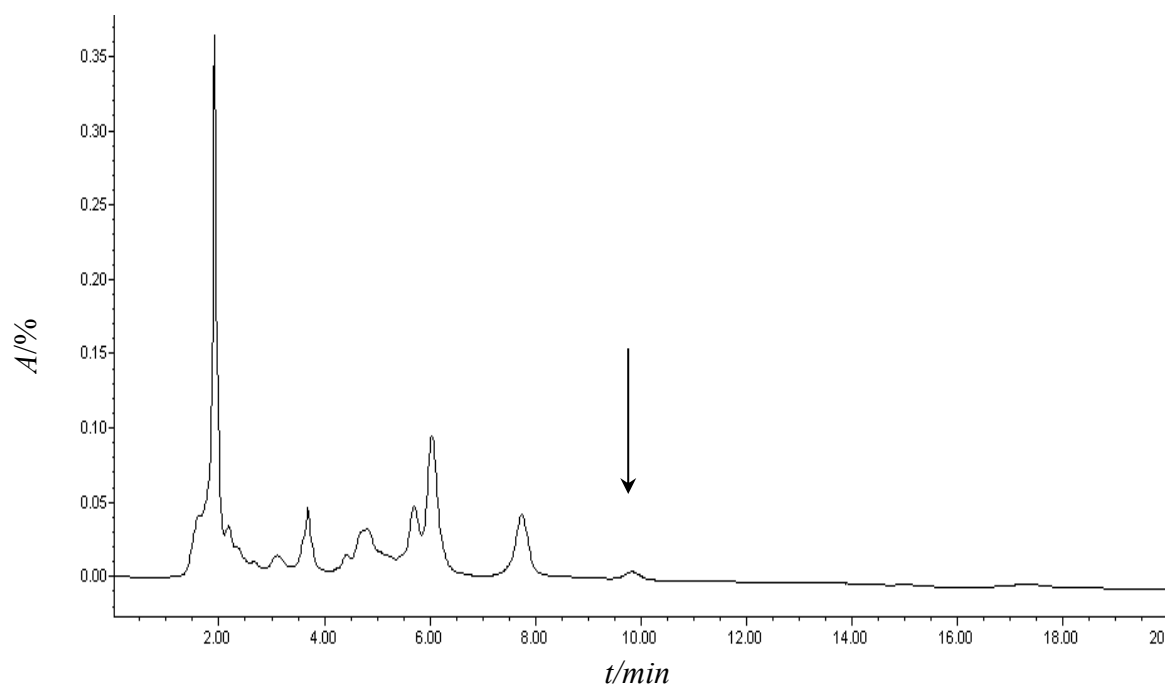


图 3-16 10#样品色谱分离图

Fig 3-16 HPLC of sample 10#