

高效液相色谱法测定聚丙烯腈基碳纤维原丝中的二甲基亚砷残留

刘建军, 王成国, 陈娟, 尹玉勇

(山东大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250061)

摘要:建立了聚丙烯腈(PAN)基碳纤维原丝中二甲基亚砷(DMSO)残留量的高效液相色谱(HPLC)检测方法。采用的色谱柱为Phenomenex C₁₈柱(150 mm × 4.6 mm 5 μm),流动相为甲醇-三氟乙酸-水(体积比为29:1:70)混合溶液,流速为1.0 mL/min,进样量为10 μL,检测波长为205 nm,柱温为常温。研究表明,在DMSO的质量浓度为1.00~100.00 mg/L范围内,峰面积与质量浓度的线性关系良好,相关系数 $r=0.9989$,最低检出限为0.3 mg/L,平均回收率为98.4%,相对标准偏差(RSD)为2.6%。该方法简便、快速、准确。另外,利用建立的HPLC方法,对原丝中残留的DMSO在水中的溶出规律也进行了研究。

关键词:高效液相色谱(HPLC);二甲基亚砷(DMSO);聚丙烯腈基碳纤维原丝(PAN-based carbon fiber precursor)

中图分类号:O658 文献标识码:B 文章编号:1000-8713(2007)02-0284-02 栏目类别:技术与应用

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维具有一系列优异的使用性能,如高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗蠕变以及良好的导电性、导热性等,在先进的复合材料领域(包括航天、航空及高级体育用品等)中,具有无可替代的应用价值^[1,2]。PAN基碳纤维原丝是PAN基碳纤维的前驱体,其生产过程中通常采用二甲基亚砷(DMSO)为溶剂^[2,3],成品原丝中残留DMSO的含量是影响PAN基碳纤维性能的一项重要因素,原因是DMSO的塑化作用使纤维单丝之间在加工过程中易发生融并^[2]。

针对PAN基碳纤维原丝中DMSO残留量的测定方法,目前在国内外文献中尚无直接报道。可资借鉴的有关DMSO残留量的测定方法有反滴定法、元素分析法、微库仑测硫法等^[4]。上述方法用于检测原丝中DMSO残留量时操作复杂,且精确度较低,不能达到mg/L级的微量测试要求。DMSO的沸点为189℃,在125℃时即有明显的分解;同时,DMSO又是极性物质,如果采用气相色谱法^[5]测定其含量,进样器温度选择困难,且色谱柱污染严重。因此,气相色谱法也不适宜。

本文建立了检测PAN基碳纤维原丝中DMSO残留量的高效液相色谱法(HPLC),确立了样品的处理方法和HPLC的测试条件。该方法操作简便,快速、准确,已在实际工作中得到了成功应用。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

岛津LC-VP系列高效液相色谱仪,配LC-10ADVP输液泵、SPD-10AVP紫外检测器(UV-VIS)和SPD-M10AVP二极管阵列检测器(PDA),波长范围190~800 nm;采用CLASS-VP工作站进行数

据处理。PAN基碳纤维原丝取自山东大学碳纤维研究中心纺丝试验线;DMSO、甲醇、三氟乙酸均为色谱纯,天津市四友生物医学技术有限公司生产;自制超纯水(电阻率为15 MΩ·cm)。

1.2 样品制备

标准溶液:准确称取DMSO标样0.100 g,置于50 mL容量瓶中,以超纯水定容,超声振荡处理5 min,得到DMSO标样储备液。分别取适量该标样储备液,用超纯水稀释,得到质量浓度为1.00, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 25.00, 30.00, 50.00, 75.00, 100.00 mg/L的系列标准溶液。

供试品溶液:取待测PAN基碳纤维原丝0.2 g左右(用天平精确计量至毫克)置于25 mL容量瓶中,用超纯水定容至刻度,将容量瓶置于60℃的水浴中加热2 h,将处理液取出,待测。

1.3 色谱条件

采用Phenomenex C₁₈色谱柱(150 mm × 4.6 mm 5 μm),流动相为甲醇-三氟乙酸-水(体积比为29:1:70)混合溶液,流速1.0 mL/min;进样量10 μL;检测波长205 nm;柱温为常温。

2 结果与讨论

2.1 样品萃取剂的选择

由于DMSO与水和甲醇均能完全互溶,我们首先选择水和甲醇分别作原丝样品的萃取剂。试验发现,在同样的条件下,以水作萃取剂,可得到满意的结果,而以甲醇作萃取剂时所得DMSO色谱峰很宽,因为在205 nm波长下甲醇可能有吸收所致。因而最终选择水作原丝样品的萃取剂。

2.2 色谱条件的确定

根据DMSO的理化性质,初步选择流动相为甲

醇和水,通过不断改变二者的配比,发现当甲醇与水的体积比为 30:70 时,色谱峰形较好,但特征峰附近有若干干扰峰,强度较大,且与 DMSO 峰有较大重叠。在甲醇中加入 1% 三氟乙酸调整 pH 值后,干扰峰明显减少,但是水的干扰峰依然存在。通过改变进样量,发现在进样量为 10 μL 时,没有重叠峰存在,谱线规则,峰面积与质量浓度的线性关系良好。因而最终确定“1.3”节所述的色谱条件为最佳色谱条件。

2.3 标准品和测试样品的色谱分离

标准溶液和供试品溶液分别按“1.2”节方法配制,然后各取 10 μL 按最佳色谱条件进行测定,得到 DMSO 的色谱分离图见图 1。DMSO 的保留时间为 3.8 min。

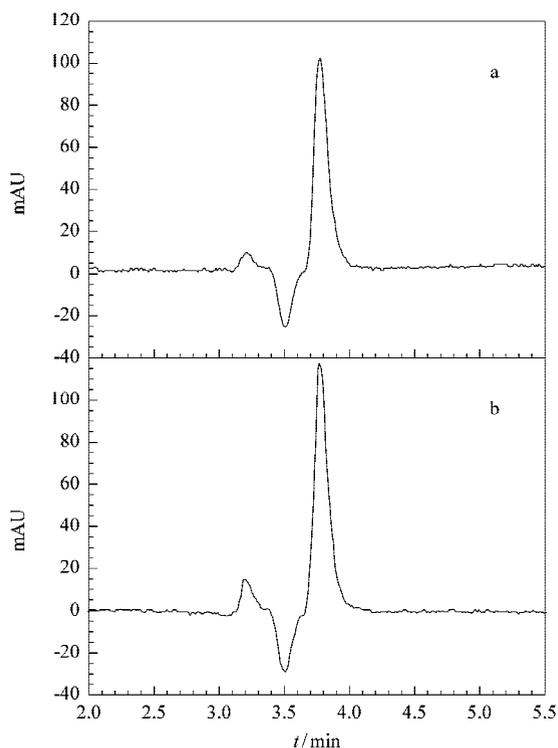


图 1 (a)DMSO 标准溶液和(b)样品溶液的色谱图

2.4 标准曲线和检出限

按“1.2”节所述方法配制 DMSO 标准溶液,分别在最佳色谱条件下平行测定 3 次。以质量浓度 X (mg/L)为横坐标,峰面积 Y 为纵坐标绘制标准曲线,经线性回归处理得到回归方程 $Y = 7\,544.2X - 1\,972$ ($r = 0.9989$),线性范围为 1.00 ~ 100.00 mg/L。以信噪比为 3 确定本方法的最低检出限为 0.3 mg/L。

2.5 精密度与准确度

取质量浓度为 25.00 mg/L 的 DMSO 标准溶液

在最佳色谱条件下平行测定 6 次,6 次测定的平均值为 24.97 mg/L,相对标准偏差(RSD)为 2.2%。

在已知 DMSO 含量为 22.3 mg/L 的供试品溶液中添加低、中、高 3 个质量浓度水平(分别为 5.00 25.00 50.00 mg/L)的标准溶液,充分混匀,按“1.2”节所述方法进行样品制备后测定。每个质量浓度水平下平行测定 3 次,测得低、中、高 3 个质量浓度水平下的回收率分别为 98.1%,96.3%,100.7%,平均回收率为 98.4%,RSD 为 2.6%。

2.6 原丝中 DMSO 的溶出规律

由于水是 DMSO 的良溶剂,即 DMSO 在水中的化学势大大低于其在 PAN 聚合物中的化学势,因而原丝中的 DMSO 能够溶入水中,其溶出规律可通过前面建立的 HPLC 方法进行测定,图 2 即为测得的原丝中 DMSO 在水中的溶出率与水温及浸提时间的关系图。如图 2 所示,在水温一定的情况下,随着浸提时间的增加,DMSO 的溶出率也随之提高,溶出速度则先快后慢;同时随着水温的升高,DMSO 的溶出速率增加,达到充分溶出所需的时间变短。可见,在溶出操作中采取较高的水温以及较长的浸提时间,有利于降低原丝中 DMSO 的残留量。

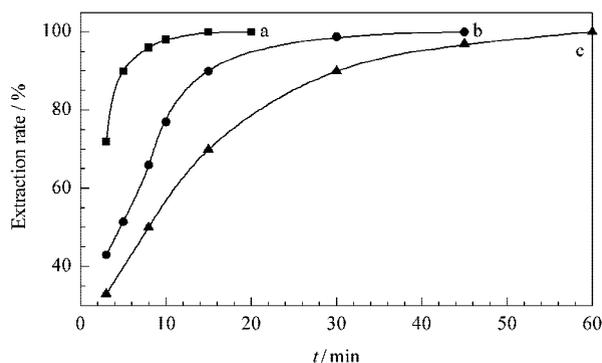


图 2 溶出率与水温及浸提时间的关系
a. 90 °C; b. 60 °C; c. 30 °C.

在生产实践中,我们在不增加用水量的条件下,通过提高水浴温度以及延长原丝在水中的浸提时间,使原丝中 DMSO 的残留量由改进前的 93 mg/L 下降到 3 mg/L 以下,碳纤维的强度达到了 3.92 GPa。

参考文献:

- [1] Edie D D. Carbon, 1998, 36(4): 345
- [2] 贺福. 碳纤维及其应用技术. 北京:化学工业出版社,2004: 10
- [3] 姜庆利,张旺玺. 高分子学报,1999(5):640
- [4] 杨建玲,张健,白静. 化学工程师,2005(2):20