

离子色谱法测定汽车阴极电泳涂料中 乳酸、乙酸、甲酸的含量

徐远清¹ 廖栩泓²

(1 江西警察学院, 南昌 330103; 2 瑞士万通中国有限公司, 广州 510070)

摘 要 首次采用离子色谱法对汽车阴极电泳涂料中乳酸、乙酸、甲酸的含量进行分析。比较了 4 种样品前处理方式的效果, 分别考察了 4 种方法结果的重现性和加标回收率。实验发现将溶解、破乳以及超滤 3 种方法相结合对样品进行前处理, 结果最为理想。乳酸、乙酸的加标回收率在 97%~100% 范围内, 而甲酸的加标回收率在 90% 左右。对于测定阴极电泳涂料中的离子含量具有一定的指导意义。

关键词 离子色谱法; 汽车阴极电泳涂料; 乳酸; 甲酸; 乙酸

中图分类号: O657. 7⁺5; TH833 **文献标识码**: A **文章编号**: 2095-1035(2012)S0-0000-00

1 前言

传统的溶剂型涂料含有大量有机溶剂, 鉴于可燃和有毒的有机溶剂对人类健康和环境的影响, 水性涂料特别是电沉积涂料在 20 世纪 70 年代得到了快速发展^[1]。电泳涂料一般可分为阳极电泳涂料和阴极电泳涂料。由于阴极电泳涂料在防腐蚀性、泳透率、安全性、稳定性和膜层的机械强度等方面比阳极电泳涂料具有更大的优势, 目前被大量应用于汽车、自动车、机电、家电等五金件的涂装。据统计, 当今全世界大量流水线生产的汽车车身几乎 100% 采用阴极电泳涂料涂装打底^[2]。

电泳涂料由水溶性树脂、颜料、填料、助剂、溶剂及中和剂组成。阴极电泳涂料的中和剂通常是甲酸、乙酸、乳酸等有机酸。阴极电泳涂料在使用过程中甲酸、乙酸、乳酸会被不断地消耗、挥发掉, 从而影响电泳出来车身涂膜的效果。为了维持涂膜厚度及效果需要不断地往涂料中加入树脂及甲酸、乙酸、乳酸三种溶剂, 及时掌握这几种有机酸的含量对于生产指导有重要意义, 但目前尚未看到任何对此测定的相关文献报道。

首次采用离子色谱法对阴极电泳涂料中的甲酸、乙酸、乳酸进行分析。由于电泳涂料中含有大量高分子, 若直接进样势必会严重损坏分离柱。如何

对样品进行前处理, 使之成为可用离子色谱进行分析并获取合理数据的关键所在。比较了几种样品前处理方式, 分别考察了方法的精密度和加标回收率, 对于测定阴极电泳涂料中的离子含量具有一定的指导意义。

2 实验部分

2.1 仪器

850 型离子色谱仪、858 型自动进样器、英蓝超滤(瑞士万通中国有限公司); Millipore 超纯水机; 电子天平(赛多利斯); 超声波清洗仪(HS3120)。

2.2 试剂及样品

乳酸、甲酸、乙酸标准液(实验室自行配制), 使用化学试剂甲酸钠、乙酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、乳酸、浓硫酸、四氢呋喃均为分析纯或以上; 实验用水均为电阻率大于 18.2 MΩ·cm 超纯水。

样品来源于国内某汽车涂料厂家。

2.3 色谱条件

色谱柱: Metrosep A Supp5-250 阴离子分析柱, Metrosep A Supp4/5 Guard 保护柱; 流动相: Na₂CO₃ (1.8 mmol/L) + NaHCO₃ (1.7 mmol/L) 淋洗液; H₂SO₄ (100 mmol/L) 抑制器再生液; 进样体积: 20 μL; 流速: 0.7 mL/min; 柱温箱温度: 30 °C。

3 结果与讨论

3.1 英蓝超滤

先用超纯水将样品稀释 100 倍,溶液呈乳浊状,用“英蓝超滤”进行前处理。滤液在前 10 min 比较浑浊,20 min 后,滤液澄清。可能是样品中的某些大分子颗粒使得超滤膜的孔径变得更小,因此超滤效果更好。澄清的滤液直接用离子色谱进行测定。方法加标回收率只能达到 60%左右。可能是样品中的大分子对小分子有机酸产生缠绕包裹,导致整体回收率不高。

经英蓝超滤预处理后的溶液用离子色谱进行分析,做 3 个平行样,考察结果重现性。加入标准溶液考察回收率,结果见表 1。

表 1 英蓝超滤处理后样品中三种酸的测定结果($n=3$)

/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			
项目	乳酸	甲酸	乙酸
阴极电泳涂料 1	247	390	346
RSD/%	8.9	9.6	9.2
加标回收率/%	61	65	54

3.2 THF 溶解与英蓝超滤

四氢呋喃(THF)是一种性能优良的溶剂,特别适用于溶解 PVC 等高分子材料。由于阴极电泳涂料中含有大量高分子物质,考虑将 THF 作为萃取溶剂。将样品与四氢呋喃按 1:1 体积比进行混合,超声 5 min,静置 0.5 h,溶液底部可见明显灰黑色沉淀,上层溶液略显浑浊。取 1 mL 上层溶液用超纯水定容至 100 mL 容量瓶中。然后用“英蓝超滤”进行处理,得到澄清的滤液,用离子色谱进行分析。分别做 3 个平行样,考察结果重现性。加入不同浓度的标准溶液考察回收率,结果见表 2。

表 2 溶剂萃取与英蓝超滤处理后样品中

三种酸的测定结($n=3$)			
/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			
项目	乳酸	乙酸	甲酸
阴极电泳涂料 1	402	531	851
RSD/%	5.7	6.9	8.3
加标回收率/%	101~111	97~102	60~63
阴极电泳涂料 2	243	996	1053
RSD/%	5.7	8.4	9.1
加标回收率/%	92~106	119~124	107~125

3.3 碱液破乳与英蓝超滤

由于阴极电泳涂料中含有表面活性剂,单纯用超纯水进行稀释溶液呈乳浊状。考虑采用碱性溶液

进行破乳,以达到获得澄清溶液进行离子色谱分析的目的。

3.3.1 破乳剂的选择

离子色谱的洗脱液是碳酸盐体系,因此选择碳酸钠溶液作为破乳剂。分别考察了 5~200 mmol/L Na_2CO_3 溶液对分析的影响,碳酸钠浓度越低,破乳的效果越差;随着碳酸钠浓度的逐渐增大,破乳效果越发明显,但是乳酸与乙酸的分离度逐渐降低,甚至无法分离。实验选用 20 mmol/L Na_2CO_3 溶液作为破乳剂。

3.3.2 样品分析

用 Na_2CO_3 (20 mmol/L)将样品稀释 100 倍,出现大量灰黑色絮状物悬浮在溶液中,溶液略显浑浊。稍静置后用“英蓝超滤”进行处理,得到澄清的滤液,再用离子色谱进行分析。做 3 个平行样,考察结果重现性。加入不同浓度标准溶液考察回收率,结果见表 3。

表 3 破乳与英蓝超滤处理后样品中

三种酸的测定结果($n=3$)			
/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			
项目	乳酸	乙酸	甲酸
阴极电泳涂料 2	267	990	1096
RSD/%	3.1	0.8	1.0
加标回收率/%	91~102	56~60	90~101

3.4 溶解、破乳与超滤结合

取一定重量样品先用 THF 溶解,再用 Na_2CO_3 (20 mmol/L)稀释,使样品的最终稀释倍数在 200 倍左右,详细记录每个样品的稀释倍数,最后用“英蓝超滤”处理后直接进样分析。做 3 个平行样,加入标准溶液考察回收率,结果见表 4。

表 4 溶解、破乳与超滤结合处理后样品中

三种酸的测定结果($n=3$)			
/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			
项目	乳酸	乙酸	甲酸
阴极电泳涂料 2	860	701	1406
RSD/%	0.4	0.5	0.9
加标回收率/%	97~100	97~101	89~92

4 结论

单独用英蓝超滤对样品进行前处理,方法最为简单,但是回收率不高;经过碱液破乳和 THF 溶解后,同一样品的三种酸的测定结果十分相近,这两种前处理方式各有利弊。用碳酸钠溶液进行破乳,操作简单,无毒无害,结果重现性极佳,但是乙酸的回收率不甚理想。用 THF 溶解样品,方法回收率比

较高,但使用了对人体有毒的有机溶剂,操作过程需在通风橱中小心进行。而将三种前处理方法结合起来,三种酸的结果都比较理想。

参考文献

[1] 李小丽,许馨予,彭素梅. 阴极电泳涂料的研究进展

[J]. 广州化工,2008,36(3):17-19.

[2]潘元佳,王春明. 耐候性汽车阴极电泳漆的研制[J]. 上海涂料,2010(3):5-7.