



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105588901 B

(45)授权公告日 2017.11.07

(21)申请号 201410584763.5

G01N 30/02(2006.01)

(22)申请日 2014.10.27

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105588901 A

CN 103030886 A, 2013.04.10,
F. CAMINA 等. MEASUREMENT OF
DEHYDROGENASE ACTIVITY IN ACID SOILS
RICH IN ORGANIC MATTER.《Soil Biol.

(43)申请公布日 2016.05.18

Biochem.》.1998,第30卷(第8/9期),文章摘要.
叶挺进 等. PP透明剂后处理的研究.《广东
化工》.2003,(第4期),4-7.

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

殷向晨 等. N,N-二甲基甲酰胺_醇的过量红
外振动波数与过量化学位移的研究.《曲阜师范
大学学报》.2007,第33卷(第4期),68-71.

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

王立 等. 聚丙烯中二苯叉山梨醇类透明剂
含量的红外光谱法测定.《分析测试学报》.2008,
第27卷(第4期),443-444.

(72)发明人 杨勇 胡孝义 李永泉 孙泉
李生德

审查员 王毅

(74)专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限
公司 11372

代理人 吴大建 陈伟

(51)Int.Cl.

G01N 30/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

用于提取聚丙烯原料中山梨醇类透明剂的
萃取液及应用

(57)摘要

本发明提供一种用于提取聚丙烯原料中山梨醇类透明剂的萃取液,所述萃取液由N,N-二甲基甲酰胺和通式为ROH的醇组成,其中R选自C₁-C₆的烷基,N,N-二甲基甲酰胺与所述醇的体积比为80:20~50:50。本发明还提供一种测定聚丙烯原料中山梨醇类透明剂的种类和/或含量的方法。本发明的萃取剂用于提取聚丙烯原料中山梨醇类透明剂,对目标物的萃取针对性强,稳定性好,回收率高,测定结果准确,重现性好。本发明的测定聚丙烯原料中山梨醇类透明剂的种类和含量的方法测试过程简便且溶剂消耗量小。

1. 一种萃取液在提取聚丙烯原料中山梨醇类透明剂中的应用,所述萃取液由N,N-二甲基甲酰胺和通式为ROH的醇组成,其中R选自C₁-C₆的烷基,N,N-二甲基甲酰胺与所述醇的体积比为80:20~50:50。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述醇选自甲醇、乙醇、丙醇、叔丁醇和正丁醇中的一种或多种。

3. 根据权利要求1或2所述的应用,其特征在于,所述醇为乙醇。

4. 根据权利要求1或2所述的应用,其特征在于,N,N-二甲基甲酰胺与所述醇的体积比为75:25~50:50。

5. 一种测定聚丙烯原料中山梨醇类透明剂的种类和/或含量的方法,包括以下步骤:

步骤A,分别配制不同浓度的山梨醇类透明剂标准溶液;

步骤B,采用高效液相色谱-紫外检测法测试步骤A得到的标准溶液,然后绘制出所述山梨醇类透明剂标准溶液的标准曲线;

步骤C,使用权利要求1~3中任一项所述的应用中的萃取液通过微波萃取法对所述聚丙烯原料进行微波萃取,得到待测溶液;

步骤D,采用高效液相色谱-紫外检测法对所述待测溶液进行测试,根据步骤B绘制的标准曲线对测试结果进行分析,得出所述聚丙烯原料中山梨醇类透明剂的种类及含量。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,步骤A和B中所述的山梨醇类透明剂选自二苳叉山梨醇、二(对-甲基苳叉)山梨醇、二(对-乙基苳叉)山梨醇和二(3,4-二甲基苳叉)山梨醇中的一种或多种。

7. 根据权利要求6所述的方法,所述山梨醇类透明剂为二苳叉山梨醇、二(对-甲基苳叉)山梨醇、二(对-乙基苳叉)山梨醇和二(3,4-二甲基苳叉)山梨醇。

8. 根据权利要求5-7中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤A中配制的山梨醇类透明剂标准溶液的浓度范围为10-500mg/L。

9. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,在步骤C,将所述聚丙烯原料粉碎成粒径为0.1mm-0.5mm的颗粒以后再进行微波萃取。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,在步骤C,将所述聚丙烯原料粉碎成粒径为0.1mm-0.3mm的颗粒以后再进行微波萃取。

11. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述微波萃取的条件为起始温度15-35℃,升温时间5-10分钟,第一终止温度90-110℃,保持时间3-10分钟;继续升温,升温时间5-10分钟,第二终止温度120-160℃,保持时间10-30分钟。

用于提取聚丙烯原料中山梨醇类透明剂的萃取液及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及用于提取聚丙烯原料中山梨醇类透明剂的萃取液及应用。

背景技术

[0002] 聚丙烯具有优良的机械性能、无毒、耐热以及易加工成型等特点,是近年来五大通用合成树脂中增长速度最快、产品开发最活跃的品种。但是由于聚丙烯的结晶速度较慢,使其应用受到一定程度限制。使用成核剂对聚丙烯进行改性,是实现聚丙烯高性能化、高透明的简单而有效的方法。目前,品种最多、产量最大的聚丙烯用透明成核剂是1,3:2,4-二苄叉山梨醇类化合物。主要产品有二苄叉山梨醇(DBS)、二(对-甲基苄叉)山梨醇(MDBS)、二(对-乙基苄叉)山梨醇(EDBS)、二(3,4-二甲基苄叉)(DMDBS)等。这类透明剂基本无毒性,但有些品种气味较大,用于食品包装、耐热炊具、婴儿奶瓶、医疗器械时,常常要求检测添加剂的含量。

[0003] 目前对聚丙烯塑料中添加剂的萃取方式主要有索氏萃取、有机溶剂溶解-沉淀法萃取、快速溶剂萃取和微波萃取等,其中索氏萃取所需时间过长,操作较为繁琐,有机溶剂溶解-沉淀法萃取针对性差,大部分添加剂如色素等进入萃取液,干扰检测结果。微波萃取效率高、节约溶剂、操作半自动化,更适宜对大量样品进行处理。萃取液的选择也直接影响了萃取效率和效果。目前对山梨醇类透明剂的萃取液选择研究甚少,如果选择常用萃取液的单一配方,不仅溶剂消耗量大、萃取效率低下、而且环境友好度差。因此,有必要发明一种专门针对聚丙烯原料及制品中山梨醇类透明剂的萃取液,以达到简单、快速、准确进行定性定量检测的目的,同时满足绿色环保的要求。

发明内容

[0004] 本发明旨在克服现有技术缺陷,解决现有技术中对透明聚丙烯中山梨醇类透明剂的萃取效率低、回收率差的问题,开发了一种针对透明聚丙烯样品中山梨醇类透明剂的萃取液。

[0005] 本发明的第一个方面提供了一种用于提取聚丙烯原料中山梨醇类透明剂的萃取液,所述萃取液由N,N-二甲基甲酰胺和通式为ROH的醇组成,其中R选自C1-C6的烷基,N,N-二甲基甲酰胺与所述醇的体积比为80:20~50:50。

[0006] 在一个具体实施方式中,所述醇选自甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇、叔丁醇和正丁醇中的一种或多种;优选乙醇。

[0007] 在一个具体实施方式中,N,N-二甲基甲酰胺与所述醇的体积比为75:25~50:50。

[0008] 在一个具体实施方式中,所述聚丙烯原料中山梨醇类透明剂可以是二苄叉山梨醇、二(对-甲基苄叉)山梨醇、二(对-乙基苄叉)山梨醇和/或二(3,4-二甲基苄叉)山梨醇。

[0009] 本发明的另一个方面还提供了一种测定聚丙烯原料中山梨醇类透明剂的种类和/或含量的方法,包括以下步骤:

[0010] 步骤A,分别配制不同浓度的山梨醇类透明剂标准溶液;

[0011] 步骤B,采用高效液相色谱-紫外检测法测试步骤A得到的标准溶液,然后绘制出所述山梨醇类透明剂标准溶液的标准曲线;

[0012] 步骤C,使用权利要求1~3中任一项所述的萃取液通过微波萃取法对所述聚丙烯原料进行微波萃取,得到待测溶液;

[0013] 步骤D,采用高效液相色谱-紫外检测法对所述待测溶液进行测试,根据步骤B绘制的标准曲线对测试结果进行分析,得出所述聚丙烯原料中山梨醇类透明剂的种类及含量。

[0014] 上述方法中,就操作顺序来说,步骤C可在步骤A或B之前。

[0015] 在一个具体实施方式中,步骤A和B中所述的山梨醇类透明剂选自二苄叉山梨醇、二(对-甲基苄叉)山梨醇、二(对-乙基苄叉)山梨醇和二(3,4-二甲基苄叉)山梨醇中的一种或多种,优选为二苄叉山梨醇、二(对-甲基苄叉)山梨醇、二(对-乙基苄叉)山梨醇和二(3,4-二甲基苄叉)山梨醇。

[0016] 在一个具体实施方式中,在步骤A中配制的山梨醇类透明剂标准溶液的浓度范围为10-500mg/L。

[0017] 优选地,步骤B所述的高效液相色谱-紫外检测法为超高效液相色谱-紫外检测法。

[0018] 优选地,在步骤C,将所述聚丙烯原料粉碎成粒径为0.1mm-0.5mm,优选0.1mm-0.3mm的颗粒以后再进行微波萃取。

[0019] 所述微波萃取的条件可以为起始温度15-35℃,升温时间5-10分钟,第一终止温度90-110℃,保持时间3-10分钟;继续升温,升温时间5-10分钟,第二终止温度120-160℃,保持时间10-30分钟。在一个具体实施方式中,所述微波萃取的条件为第一阶段的起始温度15-35℃,升温时间5-7分钟,终止温度95-105℃,保持时间5-10分钟;第二阶段起始温度95-105℃,升温时间5-7分钟,终止温度140-160℃,保持时间10-20分钟。在一个实施例中,所述微波萃取的条件为:起始温度为20℃,升温时间10分钟,第一终止温度100℃,保持时间5分钟;继续升温5分钟,第二终止温度150℃,保持10分钟。

[0020] 在一个具体的实施方式中,步骤B得出的标准曲线的线性回归方程分别为

[0021] 二苄叉山梨醇: $Y=4.5576 \times 10^6 X + 2.7553 \times 10^4$,相关系数 $r=0.9974$;

[0022] 二(对-甲基苄叉)山梨醇: $Y=3.5678 \times 10^6 X + 7.1125 \times 10^4$,相关系数 $r=1.0000$;

[0023] 二(对-乙基苄叉)山梨醇: $Y=3.3567 \times 10^6 X - 7.0934 \times 10^4$,相关系数 $r=0.9990$;

[0024] 二(3,4-二甲基苄叉)山梨醇: $Y=2.4257 \times 10^6 X + 5.5447 \times 10^4$,相关系数 $r=0.9959$;

[0025] 其中X表示所述山梨醇类透明剂的浓度,Y表示该山梨醇类透明剂在超高效液相色谱上的峰面积。

[0026] 本发明与现有技术的实质性区别和有益效果如下:

[0027] 1.采用N,N-二甲基甲酰胺和醇作为萃取剂,克服了常用萃取剂萃取效果不理想的弊端,提高了萃取效率,同时N,N-二甲基甲酰胺与醇相混合,萃取液与流动相互溶性好,缩短了出峰时间,提高了响应值,便于快速定量分析。

[0028] 2.该萃取剂的针对性较强,对透明聚丙烯中的山梨醇类透明剂的萃取效率高,回收率好,透明剂在萃取液中的稳定性高。

[0029] 3.对温度压力要求较低,整个萃取过程操作简单,节省时间,不需超高温高压萃取,有效规避操作安全,延长仪器使用寿命,减少操作成本。

[0030] 4. 采用本发明的测定聚丙烯原料中山梨醇类透明剂的种类及含量的方法,可以定量剖析山梨糖类透明剂的含量、研究透明剂的迁移机理及透明聚丙烯材料及制品的加工及制备。此外,测试过程简便且溶剂消耗量小。

具体实施方式

[0031] 以下通过实施例对本发明进行详细说明,但是本发明并不限于实施例。

[0032] 实施例所用的四种山梨醇类透明剂化合物的标准物质分别为二苳叉山梨醇(DBS)、二(对-甲基苳叉)山梨醇(MDBS)、二(对-乙基苳叉)山梨醇(EDBS)和二(3,4-二甲基苳叉)山梨醇(DMDBS),均为商购。

[0033] 超高效液相色谱仪:WATERS公司生产的UPLC超高效液相色谱仪。

[0034] 实施例1

[0035] 本发明中的萃取液用于微波萃取法对聚丙烯原料及制品中的山梨醇类透明剂化合物进行定向萃取,并进行超高效液相色谱-紫外检测法的定性定量测定。测定过程包括以下步骤:

[0036] 1. 配制萃取液:移取150mL N,N-二甲基甲酰胺和50mL乙醇至250mL具塞锥形瓶中,混合均匀,配制成萃取溶液待用。

[0037] 2. 微波萃取:将编号分别为样品1、样品2、样品3、样品4的已知其山梨醇类透明剂的添加量的透明聚丙烯样品粉碎成直径在0.5mm以下的颗粒。分别准确称取0.2g样品,精确至0.0001g,置于微波萃取罐中,加入10ml萃取液,旋紧保护套,放入微波萃取装置中按照表1的条件进行萃取。程序执行结束后,待温度降到室温后,取出萃取罐。

[0038] 表1微波萃取的温度-时间程序

[0039]

微波萃取阶段	起始温度(°C)	升温时间(min)	终止温度(°C)	保持时间(min)
第一阶段	20	10	100	5
第二阶段	100	5	150	10

[0040] 3. 定容:分别将样品1、2、3、4的萃取液取出移至10mL容量瓶中,并用新鲜的萃取液清洗残渣一次,合并萃取液,定容,成为样品1、2、3、4的待测溶液。

[0041] 4. 四种山梨醇类透明剂化合物标准溶液制备及标准曲线绘制:四种山梨醇类透明剂化合物的标准物质以萃取液为溶剂配制成1000mg/L的储备溶液,进一步稀释成一系列浓度为10mg/L、20mg/L、50mg/L、100mg/L、200mg/L的标准溶液。用超高效液相色谱以表2中的参数条件测定各个浓度的标准溶液,通过Empower 3型色谱软件计算处理后拟合得出的四种山梨醇类透明剂标准曲线,其线性回归方程分别如下:

[0042] 二苳叉山梨醇: $Y=4.5576 \times 10^6 X + 2.7553 \times 10^4$,相关系数 $r=0.9974$;

[0043] 二(对-甲基苳叉)山梨醇: $Y=3.5678 \times 10^6 X + 7.1125 \times 10^4$,相关系数 $r=1.0000$;

[0044] 二(对-乙基苳叉)山梨醇: $Y=3.3567 \times 10^6 X - 7.0934 \times 10^4$,相关系数 $r=0.9990$;

[0045] 二(3,4-二甲基苳叉)山梨醇: $Y=2.4257 \times 10^6 X + 5.5447 \times 10^4$,相关系数 $r=$

0.9959;

[0046] 其中Y表示峰面积,X表示浓度。

[0047] 表2超高效液相色谱-紫外检测条件

[0048]

样品	流动相 (v/v)	流速	进样量	检测波长	保留时间
DBS					2.51min
MDBS	乙醇/四氢呋喃	0.2mL/min	2 μ L	275nm	2.78 min
EDBS	=70/30				3.36 min
DMDBS					3.77 min

[0049] 5. 样品测试:

[0050] 用超高效液相色谱-紫外检测法对样品1、2、3、4的待测溶液进行评价分析,测试结果如表3所示,可以看出在排除加工过程中透明剂的损失影响外,用本发明萃取剂及测试方法得到的测试结果与实际加入量高度吻合。

[0051] 表3山梨醇透明剂加入量与检测量对比

样品编号	MDBS (wt%)		DMDBS (wt%)	
	实际加入量	检测量	实际加入量	检测量
[0052] 1	0.40	0.382	0	0
2	0.50	0.477	/	0
3	0	0	0.40	0.390
4	0	0	0.50	0.488

[0053] 实施例2:衡量萃取效率

[0054] 为了衡量本发明中的萃取液对透明聚丙烯样品中山梨醇类透明剂类物质的萃取效率,同时排除透明聚丙烯加工改性过程中目标待测物的损耗误差,采用了加标回收的方法进行验证。称取0.2g含4种山梨醇类透明剂化合物的聚丙烯样品,置于萃取罐中,同时加入含有加标样的10mL N,N-二甲基甲酰胺和乙醇混合溶剂作为萃取液,得到的萃取液经处理后上机测试,计算得到其回收率。并对每个样品进行5次平行测定。测试结果如表4所示,说明本发明的混合萃取液对透明聚丙烯中山梨醇类透明剂具有很好的萃取效果。

[0055] 表4测试透明聚丙烯样品的加标回收率和相对标准偏差

No.	DBS	MDBS	EDBS	DMDBS
[0056] 称样量(g)	0.2004	0.2003	0.1998	0.2005

	试样测定值 c_1 (mg/L))	42.2	34.7	58.6	27.5
[0057]	加标量 c_3 (mg/L)	50.0	50.0	50.0	50.0
	加标测定量 c_2 (mg/L))	91.8	85.9	107.7	79.3
	回收率(%)	99.2	102.4	98.2	103.6

[0058] 实施例3:衡量萃取效果

[0059] 为了衡量该配方范围内萃取液的萃取效果,以及与已有技术方法中配方萃取效果进行比较。分别采用同样体积的甲醇、乙醇、乙酸乙酯、二氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺:乙醇(体积比20:80)、N,N-二甲基甲酰胺:乙醇(体积比60:40)、N,N-二甲基甲酰胺:乙醇(体积比50:50)、N,N-二甲基甲酰胺:乙醇(体积比80:20)作为萃取液,对四个透明聚丙烯样品进行微波萃取,按照上述流程操作后进入超高效液相色谱-紫外检测仪器进行分析。以

[0060] 萃取出的DBS的含量为标准,对比萃取效果,结果如表5所示。

[0061] 表5不同配方萃取效果比较

[0062]

萃取液配方	萃取出的 DBS 的含量/(mg/L)			
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
甲醇	0.6	1.4	1.8	2.2
乙醇	0.5	1.2	1.5	1.9
乙酸乙酯	0.3	0.8	0.9	1.3
二氯甲烷	1.1	1.4	2.4	3.3
N, N-二甲基甲酰胺	23.4	40.8	65.7	89.7
N, N-二甲基甲酰胺: 乙醇 (体积比 20:80)	21.6	33.2	50.3	64.9
N, N-二甲基甲酰胺: 乙醇 (体积比 80:20)	27.2	48.1	76.1	112.5
N, N-二甲基甲酰胺: 乙醇 (体积比 60:40)	28.1	48.4	75.8	110.8

[0063]

N, N-二甲基甲酰胺: 乙醇 (体积比 50:50)	27.5	47.6	75.1	109.4
--------------------------------	------	------	------	-------

[0064] 实施例4: 萃取液稳定性评价

[0065] 将含有DBS的标准样品溶解在混合萃取液中, 分别静置0h、24h、72h、168h、360h和720h后, 取样氮吹定容后经超高效液相色谱-紫外检测仪器进行测试, 并对得DBS在混合微波萃取液中稳定性进行评价, 结果如表6所示。

[0066] 表6 DBS和MDBS在微波萃取液中的稳定性

[0067]

稳定时间 (h)	0	24	72	168	360	720	RSD (%)
DBS (mg/L)	42.2	42.1	42.0	42.0	42.0	42.0	0.18
MDBS (mg/L)	34.7	34.5	34.5	34.4	34.4	34.4	0.31