

高压顶空毛细管气相色谱法测定聚合物乳液中的残余单体^{*}

林来军

(北京东方罗门哈斯有限公司, 101149)

佟柏龄

(地矿部岩矿测试技术研究所, 北京 100037)

徐维并

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 介绍测定5种残余单体的顶空分析方法. 采用高压顶空进样技术, 研究高压顶空的测定条件. 方法操作简单, 无需对样品进行预处理, 线性范围 10^3 — 10^4 , 精密度 $RSD < 5\%$, 检出限 $< 1\mu\text{g/g}$.

关键词 聚合物乳液, 残余单体, 顶空进样品, 高压附件.

Determination of Residual Monomers in Emulsion by High Pressure Sampling Accessory Headspace Capillary Gas Chromatography

Lin Laijun

(Beijing Eastern Rohm & Haas Co. LTD. 101149)

Tong Bailing

(Institute of Rock & Mineral Analysis, CAGS 100037)

Xu Weibing

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract 5 Residual monomers were detected successfully by using high pressure sampling accessory in headspace. Predisposal for samples is not necessary. It was showed that the linear range is 10^3 — 10^4 , the relative standard deviation is lower than 5% ($n=8$) and the relative coefficients are 0.9906, 0.9995, 0.9987, 0.9996 and 0.9961 for VAC, EA, MMA, BA and ST respectively. The detection limit is less than $1\mu\text{g/g}$.

Keywords polymer emulsion, residual monomer, headspace, high pressure sampling accessory.

聚合物乳液残余单体的测定, 样品前处理一般采用萃取法^[1]或水溶解法^[2], 由于残余单体大部分包裹在乳液树脂胶粒的内部^[3], 所以上面2种方法的准确度和分离效果不好, 含量低于 $50\mu\text{g/g}$ 的残余单体难于检测.

本文报道研究高压顶空气相色谱测定聚合物乳液中5种残余单体的分析方法, 使高分子聚合物在顶空样品瓶中固化, 残余单体可完全气化, 在高压下进样, 残余单体的检出限低于 $1\mu\text{g/g}$. 方法重现性好, 线性范围宽.

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

仪器: 美国 PE 公司 AutoSystemGC/FID;

HS40顶空进样器/ 高压附件; 1022小型色谱工作站; OKIDATA-320打印机.

试剂: 醋酸乙烯(VAC), 丙烯酸乙酯(EA), 甲基丙烯酸甲酯(MMA), 丙烯酸丁酯(BA) 醋酸正丁酯(N-BAC), 苯乙烯(ST), 丙酮, 以上试剂均为分析纯.

1.2 实验条件

SH40顶空进样器条件: 样品室温度 120°C , 进样针温度 160°C , 传输线温度 180°C , 载气高纯氮, 低压150kPa, 高压400kPa, 恒温时间5min, 加压时间5min, 进样时间0.07min, 提取时间

^{*} 国家自然科学基金资助课题 (Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 29777024

林来军: 男, 36岁, 工程师

收稿日期: 1998-01-10

0. 1min, 排空方式 OFF.

色谱测定条件; 色谱柱 $50\text{m} \times 0.32\text{mm}$, $0.5\mu\text{m}$ PE-CW 弹性石英毛细管柱; 柱温程序 50°C (5min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 175°C , 进样器温度 180°C , 检测器 (FID) 温度 260°C .

1. 3 实验方法

采用内标法进行测定. 准确称取 10.0mg 聚合乳液样品于样品瓶中, 加入 $10.0\mu\text{l}$ N-BAC 内标溶液, 用耐高温密封垫密封, 置于 HS40 顶空进样器中备测.

内标溶液的配制: 准确称取 200.0mg N-BAC 溶于 1000ml 丙酮中(浓度为 $0.2\text{mg}/\text{ml}$) 测定聚合物乳液中5种残余单体, 色谱图见图1.

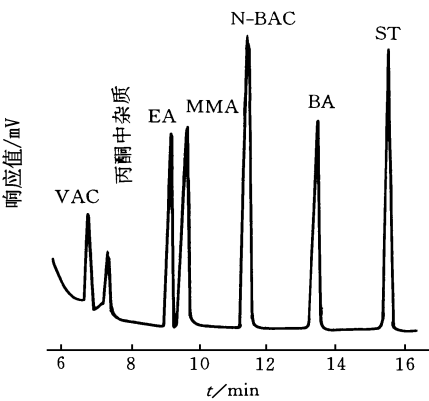


图1 聚合物乳液残余单体和内标(N-BAC)的色谱图

2 结果和讨论

2. 1 顶空条件的选择

(1) 加热恒温条件的选择 聚合物乳液中的残余单体大部分被包裹在乳液树脂胶粒的内部, 要准确测定其含量, 就应选择合适的加热恒温条件, 既要使残余单体能够完全从乳液中释出, 又要不破坏乳液的化学结构. 实验表明, 样品加热条件选择 120°C , 恒温时间 5min , 可满足定量测定的要求(见图2).

(2) 高压条件的选择 在(1)的加热恒温条件下, 进行了样品的试验. 由于溶剂丙酮的峰过宽, 严重影响被测残余单体的分离效率, 使得测定的重现性显著降低. 经多次试验和探讨, 发现样品瓶内的试样, 在加热恒温气化后, 压力达到

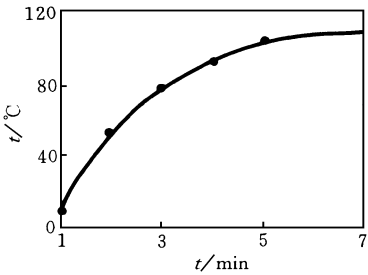


图2 加热恒温条件的曲线

300kPa , 这大大超过通常顶空分析加压阶段的压力 150kPa , 因此在未进入进样阶段, 即在加压阶段, 由于样品瓶内压力高于外部加压压力, 就开始进样. 这样实际进样时间极大地超过设定的进样时间, 导致上述结果, 为了改善分离效果, 提高测定精度, 就需要提高加压阶段的压力, 选配高压附件. 将加压阶段的压力选择在 420kPa 时, 可以得到满意的分析结果.

2. 2 进样瓶排空方式的选择

使用大口径毛细管(如内径为 0.53mm)和内径为 0.32mm 的石英毛细管柱时, 抽出时间长, 样品流出太快, 柱效降低^[4]; 抽出时间短, 采用进样瓶排空方式为 ON, 则容易使丙酮峰分为2个峰, VAG 峰被盖住, 因此本方法选择排空方式为 OFF.

2. 3 线性分析

内标物醋酸正丁酯(N-BAC)为 $221.4\mu\text{g}/\text{g}$ 时, 添加一系列不同浓度的 VAC, EA, MMA, BA 和 ST, 测得数据列于表1. 以表1数据为基础, 作出 $\lg c - \lg(H_i/H_{is})$ 线性图(见图3).

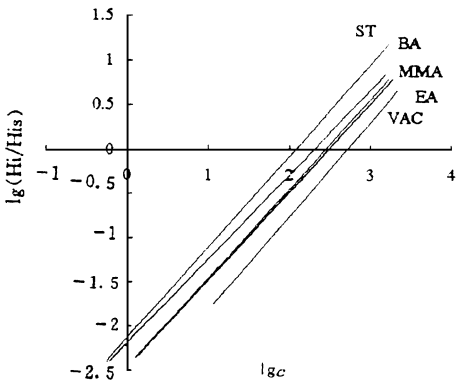


图3 $\lg(c) - \lg(H_i/H_{is})$ 线性图

表1 浓度(mg•kg⁻¹)-组分峰高与内标物峰高比¹⁾

序号	VAC		EA		MMA		BA		ST	
	<i>c</i>	Hi/ His	<i>c</i>	Hi/ His	<i>c</i>	Hi/ His	<i>c</i>	Hi/His	<i>c</i>	Hi/ His
1	1917. 5	4. 6984	1704. 3	6. 1669	1571. 7	6. 1405	1367. 6	7. 0393	1729. 0	13. 238
2	1475. 0	2. 8817	1311. 0	4. 5021	1209. 0	4. 3384	1052. 0	5. 1905	1330. 0	10. 583
3	1032. 5	2. 3165	917. 7	3. 3063	846. 3	3. 2291	736. 4	3. 7582	931. 0	8. 4509
4	737. 5	1. 5120	655. 5	2. 3265	604. 5	2. 3242	526. 0	2. 6552	665. 0	5. 9693
5	442. 5	0. 8943	393. 3	1. 3613	362. 7	1. 3383	315. 6	1. 5714	399. 0	3. 6702
6	147. 5	0. 3288	131. 1	0. 4805	120. 9	0. 4732	105. 2	0. 6209	133. 0	1. 2230
7	73. 75	0. 1383	65. 55	0. 2278	60. 45	0. 2262	52. 60	0. 2597	66. 50	0. 5704
8	14. 75	0. 0188	13. 11	0. 0443	12. 90	0. 0447	10. 52	0. 0523	13. 30	0. 1164
9			1. 311	0. 00449	1. 290	0. 00467	1. 052	0. 00755	1. 330	0. 01016
10							0. 526	0. 0036	0. 665	0. 0043
<i>r</i>	0. 9906		0. 9995		0. 9987		0. 9996		0. 9961	

1) Hi 为样品峰高, His 为内标峰高, *r* 为 *c*-(Hi/ His) 的相关系数

表2 回收率、精密度(*n*= 8) 及检出限

组分	添加回收率	标准偏差	精密度 RSD	检出限
	/ %	/ %	/ %	/ mg• kg ^{- 1}
VAC	98. 6	7. 20	4. 95	5. 0
EA	96. 4	5. 81	4. 60	0. 8
MMA	100. 2	6. 15	5. 08	0. 8
BA	102. 7	5. 10	4. 72	0. 5
ST	102. 6	4. 77	3. 49	0. 6

2. 4 回收率、精密度 RSD%(*n*= 8) 及检出限

表2列出本方法的回收率、精密度 RSD%(*n*= 8) 及检出限, 可以看出该方法符合残留量

分析要求, 是切实可靠的.

参 考 文 献

1 宋冰, 高毅飞. 气相色谱法测定聚合物乳液中残余单体. 聚合物乳液通讯, 1994, (2): 38

2 陈明光, 孙建中. 萃取气相色谱法分析丁苯胶乳中残留苯乙烯含量. 合成橡胶工业, 1987, 10(6): 401

3 大森英三著, 张育川, 朱传繁等译, 功能性丙烯酸树脂. 北京: 化学工业出版社, 1993: 299

4 Perkin-Elmer. HS-40 High Pressure Accessory User's Manual. Bodenseewerk: Perkin-Elmer GmbH, 1991: 1—12

(上接第81页)

4 结论

(1) SPME 法与国家标准方法相比较, 操作简便, 灵敏度高, 线性和重现性好.

(2) 本实验采用的固相微萃取器的萃取纤维是一根体型活性碳纤维棒, 它具有富集作用, 可提高灵敏度, 从而克服了直接气相顶空法的固有缺点——样品不能被富集、浓缩.

(3) 本方法是在国标方法的基础上建立起来的, 所以色谱的分离操作条件均未变动, 故很多条件, 如气化室的解吸温度等, 未作系统考察. 但实验结果显示出了 SPME 方法的一定优越性, 值得进一步进行研究.

致谢 本工作得到上海市卫生防疫站环境监测室计培鑫同志的热忱支持与帮助, 特表衷心感谢.

参 考 文 献

1 Zhouyao Zhang et al. · Solid-Phase Microextraction A Solvent-Free Alternative for Sample Preparation. Analytical Chemistry, 1994, 66: 845A—853A

2 胡望钧. 常见有毒化学品环境事故应急处置技术与检测方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1993: 180

3 Steven B. Hawthorne et al. · Solventless Determination of Caffeine in Beverages Using Solid-Phase Microextraction with Fused-silica Fibers. J. Chromatogr. , 1992, 603: 185—191

4 贾金平, 何翊, 方海军. 固相微萃取技术在环境样品前处理中的应用. 系统工程理论方法应用, 1997, 6(1): 53—58

5 陈楚良. 固相微量萃取技术. 上海环境科学, 1997, 16(4): 39—42

6 Zhouyao Zhang and Janusz Pawliszyn. Headspace Solid-Phase Microextraction. Anal. Chem. , 1993, 65: 1843—1852

7 曾汉民, 符若文, 陈宝丽. 活性碳纤维的吸附动力学. 水处理技术, 1987, 13(3): 152—159