

气相色谱法分离和测定环境空气中的 丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯

唐访良*, 朱文

(杭州市环境监测中心站, 浙江 杭州 310007)

摘要:用活性炭吸附环境空气中的丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯,经二硫化碳(CS₂)解吸后用气相色谱法测定。在填充2.5% DNP+2.5% Bentone-34/Chromosorb W HP DMCS的玻璃色谱柱(长2 m内径3 mm)上,丙烯酸乙酯与甲基丙烯酸甲酯及干扰物之间能较好地分离。方法的回收率:丙烯酸乙酯为86.4%~103.0%,甲基丙烯酸甲酯为86.3%~101.2%,变异系数:丙烯酸乙酯为4.1%~4.4%,甲基丙烯酸甲酯为4.4%~4.9%,当采样体积为20 L,解吸液体积为2.00 mL,进样2 μ L时,丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯的最低检测浓度分别为0.02 mg/m³和0.01 mg/m³。

关键词:气相色谱;环境空气;丙烯酸乙酯;甲基丙烯酸甲酯

中图分类号:O657.71

文献标识码:B

文章编号:1006-3757(2000)02-0114-04

丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯是化工行业合成塑料、树脂、有机玻璃、涂料、浆料等的重要单体。丙烯酸乙酯的沸点为99.4 $^{\circ}$ C,甲基丙烯酸甲酯的沸点为100.3 $^{\circ}$ C,二者沸点接近,且在低温时极易挥发,有辛辣刺激气味^[1]。特别是丙烯酸乙酯,由于其阈值浓度低,在很低浓度下即产生使人恶心的臭味,有致癌性,因此,在生产和使用过程中极易造成对环境的污染和人体的损害。空气中的丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯常用气相色谱法测定^[2,3],但丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯的同时分离和测定还较少报道。我们用活性炭浓缩富集环境空气中的丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯,活性炭经CS₂解吸后,解吸液进谱仪,同时分离和测定了环境空气中的丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯,方法简便可行,有较宽的线性范围和较好的准确度和精确度。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

GC-9A气相色谱仪,具FID检测器(Shimadzu),KB-6A型大气采样器(青岛市崂山电子仪器实验所),2 L铝箔复合膜软气袋(以下简称气袋),活性

炭吸附采样管(市售,内填0.2 g粒度为0.90~0.45 mm的活性炭)。

PEG-400、PEG-20M、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)(上海试剂一厂),有机皂土(Bentone-34)(进口)。

丙烯酸乙酯(含量不小于99.5%,北京东方化工厂),甲基丙烯酸甲酯(含量不小于99.5%,黑龙江龙新化工厂),CS₂(分析纯,上海试剂四厂)(经纯化处理)。

1.2 色谱条件

色谱柱:长2 m内径3 mm玻璃柱,填充2.5% DNP+2.5% Bentone-34/Chromosorb W HP DMCS(粒径:0.18~0.154 mm);柱温70 $^{\circ}$ C,汽化室、检测室温度为150 $^{\circ}$ C;载气(N₂)流速为50 mL/min,燃气(H₂)流速为40 mL/min助燃气(Air)为450 mL/min;进样量2 μ L。

1.3 样品的采集和测定

用乳胶管将采样管一端与大气采样器的进气口相连,另一端垂直向上放置于采样位置,以0.5 L/min流量,采集20 L环境空气,然后用乳胶管密封采样管两端,将已采样的采样管中的活性炭移置于5 mL的具塞比色管中,加2.00 mL CS₂,振荡2 min,

* 通讯联系人。

收稿日期:2000-01-17;收到修改稿日期:2000-03-21。

放置 20 min 后,吸取 2 μ L 解吸液注入色谱仪,进行分离测定.

1.4 结果表示

以标样定性,峰高外标法定量.本实验条件下,丙烯酸乙酯的保留时间为 1.50 min,甲基丙烯酸甲酯的保留时间为 1.73 min.

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择及色谱条件的确定

由于丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯的沸点接近(相差 0.9),互相分离有一定困难,我们考察了 PEG-600、PEG-20M、GDX-502、2.5 %DNP+2.5 %Bentone-34 等多种常用色谱柱,发现在 PEG-600、GDX-502 柱上二组份不能分离,在 PEG-20M 柱上二者不能有效分离,在 2.5 %DNP+2.5 %Bentone-34 柱上有较好的分离效果.由于丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯分子结构的特殊性,既有羰基(C=O),又有烷氧基(C-O),还有碳碳双键(C=C),这二种有机化合物的极性都较弱;又由于这二种有机物的烷氧基和碳碳双键上的基团不同,使二者的极性又有一定差异,而固定液 PEG-600 的极性比 PEG-20M 的极性弱,DNP 的结构与丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯的结构又有一定的相似性,根据固定液选择“相似性原则”的推测,丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯在 DNP 柱上的分离效果应比在 PEG-20M 柱上要好,在 PEG-20M 柱上的分离效果应比在 PEG-600 柱上要好,这与实验结果相一致.考虑到一柱多用,我们选用了 2.5 %DNP+2.5 %Bentone-34/Chromosorb W HP DMCS 色谱柱用于分离和测定环境空气中的丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯^[4].

同时,还对柱温、载气流速等色谱条件进行了试验,结果表明在上述选定的色谱柱上分离和测定丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯的最佳色谱条件,柱温为 70 ,汽化室、检测室温度为 150 ;载气(N_2)流速为 50 mL/min,燃气(H_2)流速为 40 mL/min,助燃气(Air)流速为 450 mL/min.在此色谱条件下,样品中各组份具有良好的分离效果,如图 1 所示.

2.2 干扰试验

在生产和使用丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯的过程中,丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯腈也常常同时使用或共存,为此,我们考察了丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯腈及溶剂 CS_2 共存时的分离情况,如图 1. 图 1 表明,在选

定的色谱条件下,各组份之间能很好地分离,不会干扰丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯的分离和定性、定量测定.

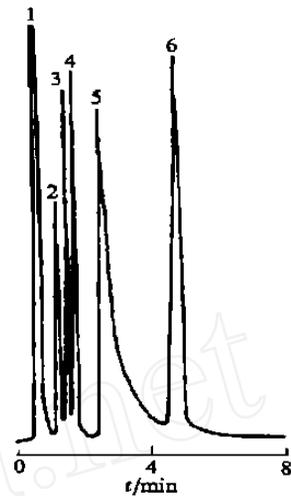


图 1 丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯与共存物质的分离色谱图
Fig. 1 Chromatogram of ethyl acrylate, methyl methacrylate and concurrent matter

1. 溶剂(CS_2)
2. 丙烯酸甲酯
3. 丙烯酸乙酯
4. 甲基丙烯酸甲酯
5. 丙烯腈
6. 丙烯酸丁酯

2.3 标准曲线和线性范围

配制丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯的浓度皆为 0.00 mg/L, 7.52 mg/L, 15.0 mg/L, 30.1 mg/L, 45.1 mg/L, 60.2 mg/L, 75.2 mg/L 的 CS_2 混合溶液,各取 2.00 mL 标准系列加入已盛有 0.2 g 粒状活性炭(粒径:0.90~0.45 mm)的 5 mL 具塞比色管中,轻轻振摇 2 min,放置 20 min 后,取 2 μ L 测定,结果如表 1.

结果表明,在此浓度范围内,线性关系良好.

2.4 采样效率试验

采用相对比较法来评价采样效率.在 3 支 100 mL 玻璃注射器中分别配制了丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯的浓度皆为 15.0 mg/L、135.4 mg/L 和 270.8 mg/L 不同浓度的混合标准气体,各取 1.00 mL 混合标准气体注入 2 L 气袋中,用高纯氮气配制成不同浓度的丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯的混合气体样品,串联 2 支活性炭采样管,第一管连气袋,第二管连采样器,如 1.3 进行样品的采集和测定,结果见表 2.

表 2 结果表明,在上述测定条件下,第一支采样管的采样效率已达 100 %,用一支采样管已能满足测定要求.

表 1 标准系列及其测定结果

Table 1 Results of determination of the standard series

| | | | | | | | |
|---------------------|------|----------|------|------------|-------|----------|-------|
| 丙烯酸酯浓度(mg/L) | 0.00 | 7.52 | 15.0 | 30.1 | 45.1 | 60.2 | 75.2 |
| 峰高(μV) | 0.00 | 221 | 432 | 890 | 1 368 | 1 866 | 2 294 |
| | | =0.999 8 | | a = - 16.2 | | b = 30.8 | |
| 甲基丙烯酸甲酯浓度(mg/L) | 0.00 | 7.52 | 15.0 | 30.1 | 45.1 | 60.2 | 75.2 |
| 峰高(μV) | 0.00 | 223 | 432 | 894 | 1 364 | 1 842 | 2 242 |
| | | =0.999 8 | | a = - 6.10 | | b = 30.2 | |

表 2 采样效率试验测定结果

Table 2 Results of determination of the sampling efficiency

| 序号 | 项目 | 第一管测定量(μg) | 第二管测定量(μg) | 第一管采样效率(%) |
|----|---------|-------------------------|-------------------------|------------|
| 1 | 丙烯酸酯 | 14.1 | 0.00 | 100 |
| | 甲基丙烯酸甲酯 | 13.3 | 0.00 | 100 |
| 2 | 丙烯酸酯 | 131.0 | 0.00 | 100 |
| | 甲基丙烯酸甲酯 | 130.4 | 0.00 | 100 |
| 3 | 丙烯酸酯 | 264.4 | 0.00 | 100 |
| | 甲基丙烯酸甲酯 | 266.4 | 0.00 | 100 |

2.5 方法的最低检测浓度

按两倍噪声计算的仪器的最小检出量,丙烯酸酯为 0.4 ng,甲基丙烯酸甲酯为 0.2 ng(进样体积为 2 μL),当采样体积为 20 L,解吸液体积为 2.00 mL 时,方法的最低检测浓度,丙烯酸酯为 0.02 mg/m^3 ,甲基丙烯酸甲酯为 0.01 mg/m^3 。

2.6 方法的精密度和回收率测定

用本方法分别对实验室室内空气和室外环境空

气进行采样测定,结果均未检出丙烯酸酯和甲基丙烯酸甲酯。为此,在 2 L 气袋中分别加入各 15.0 μg 和 135.4 μg 的丙烯酸酯和甲基丙烯酸甲酯,以室外环境空气为底气配制混合气体样品,每次分别各配制一对平行混合气体样品,每天进行一次,共进行 6 次测定(从采样至测定的全程序试验),计算 6 次平行测定的变异系数、回收率,结果如表 3。

表 3 方法的精密度和回收率测定结果($n=6$)Table 3 Results of determination of precision and recovery($n=6$)

| 项目 | 加入量(μg) | 实测量(μg) | 回收率(%) | 变异系数(%) |
|---------|----------------------|----------------------|--------------|---------|
| 丙烯酸酯 | 15.0 | 13.08 ~ 15.45 | 87.2 ~ 103.0 | 4.1 |
| 甲基丙烯酸甲酯 | 15.0 | 13.12 ~ 15.07 | 87.5 ~ 100.5 | 4.4 |
| 丙烯酸酯 | 135.4 | 117.0 ~ 137.5 | 86.4 ~ 101.6 | 4.4 |
| 甲基丙烯酸甲酯 | 135.4 | 116.8 ~ 137.1 | 86.3 ~ 101.2 | 4.9 |

2.7 样品的测定

用本方法测定了实验室通风橱内的模拟气体样品。在实验室通风橱内放置一定量的丙烯酸酯和

甲基丙烯酸甲酯液体,待其挥发后,如 1.3 节样品的采集和测定,共进行二次测定,样品的分离色谱图如图 2,结果如表 4。

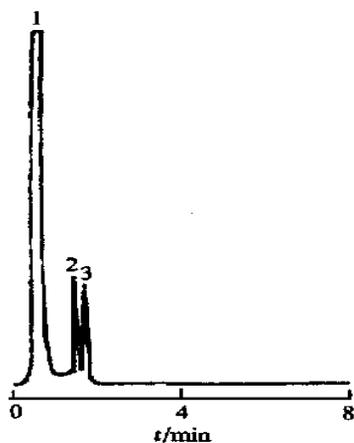


图2 样品的分离色谱图

Fig. 2 Separation chromatogram of sample

1. 溶剂(CS₂) 2. 丙烯酸乙酯 3 甲基丙烯酸甲酯

表4 样品测定结果

Table 4 Results of determination of the samples

| 序号 | 项目 | 测定量(μg) | 样品浓度(mg/m ³) |
|----|---------|---------|--------------------------|
| 1 | 丙烯酸乙酯 | 9.83 | 0.49 |
| | 甲基丙烯酸甲酯 | 7.68 | 0.38 |
| 2 | 丙烯酸乙酯 | 2.04 | 0.10 |
| | 甲基丙烯酸甲酯 | 1.21 | 0.06 |

3 结论

通过对多种色谱柱的选择和比较,选用了内填 2.5 % DNP + 2.5 % Bentone-34/ Chromosorb W HP DMCS 的玻璃填充柱(长 2 m 内径 3 mm)来分离和测定环境空气中的丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯,彼此及与试样中干扰物之间能良好分离,6 次全程序平行测定的变异系数是:丙烯酸乙酯为 4.1 % ~ 4.4 %,甲基丙烯酸甲酯为 4.4 % ~ 4.9 %,加标回收率:丙烯酸乙酯为 86.4 % ~ 103.0 %,甲基丙烯酸甲酯为 86.3 % ~ 101.2 %,精密度和回收率均较好,该方法可用于丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯生产环境及周围环境空气中丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯的测定。

参考文献:

- [1] 中国医药公司上海化学试剂采购供应站编. 试剂手册(第二版)[M]. 上海 上海科学技术出版社, 1985, 564 ~ 565, 821 ~ 822.
- [2] 孟宪俊. 气相色谱法测定空气中的丙烯酸酯类物质[J]. 化工环保, 1989, 9(6) 356 ~ 358.
- [3] 顾海东, 冯 忆. 设施验收中甲基丙烯酸甲酯的采集和气相色谱测定[J]. 环境污染与防治, 1999, 21(2) 45 ~ 46.
- [4] 国家环境保护局《空气和废气监测分析方法》编写组编. 空气和废气监测分析方法[M]. 北京 中国环境科学出版社, 1990, 157.

Separation and Determination of Ethyl Acrylate and Methyl Methacrylate in Ambient Air by Gas Chromatography

TANG Fang-liang, ZHU Wen

(Hangzhou Environmental Monitoring Centre, Hangzhou 310007, China)

Abstract : Ethyl acrylate and methyl methacrylate in ambient air was captured by activated carbon then desorbed with CS₂ and analyzed by gas chromatography. The recoveries were 86.4 % ~ 103.0 % for ethyl acrylate and 86.3 % ~ 101.2 % for methyl methacrylate, the coefficients of variation were 4.1 % ~ 4.4 % for ethyl acrylate and 4.4 % ~ 4.9 % for methyl methacrylate. The minimum detectable concentration was 0.02 mg/m³ and 0.01 mg/m³ for ethyl acrylate and methyl methacrylate respectively, while 20 L ambient air was collected.

Key words : gas chromatography; ambient air; ethyl acrylate; methyl methacrylate

Classifying number : O657. 71