

# 合成橡胶胶乳中残留单体和其他有机成分的测定

## 顶空气相色谱法分析报告

于媛婷

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江省温岭市 317500)

**摘要:** 取 0.5g 橡胶胶乳样品置于 20mL 顶空瓶中, 加入 9.5mL 纯净水, 密封, 在一定的温度下, 顶空瓶内样品中的丙烯腈、苯乙烯等向液上空间挥发, 在气液两相达到热力学动态平衡。气相中的丙烯腈等经色谱柱分离, 用氢火焰检测器检测, 以保留时间定性, 丁腈胶乳采用内标法定量, 丁苯胶乳采用标准加入法定量。

**关键词:** 气相色谱法; 丙烯腈; 丁苯胶乳

### 1 检测方法

依据行业标准《SH/T 1815-2017 合成橡胶胶乳中残留单体和其他有机成分的测定 毛细管柱顶空气相色谱法》

### 2 试剂和材料

#### 2.1 试剂

- 1) 水: 哇哈哈饮用纯净水。
- 2) 丙烯腈: 分析纯。
- 3) 甲苯: 分析纯。
- 4) 4-乙烯基环己烯: 分析纯。
- 5) 乙基苯: 分析纯。
- 6) 苯乙烯: 分析纯。
- 7) 异丙苯: 分析纯。
- 8) 甲基异丁基甲酮: 分析纯。
- 9) N,N-二甲基甲酰胺: 分析纯。

#### 2.2 仪器设备

- 1) 福立 GC9720Plus 气相色谱仪, 附宽量程氢火焰检测器 (FID)
- 2) HS 930 全自动顶空进样器
- 3) DB-5/30m\*0.32mm\*0.5 $\mu$ m

### 3 溶液配制

#### 3.1 丁腈胶乳溶液配制

1) 丙烯腈溶液的配制: 取 1.5 $\mu$ L 丙烯腈 (密度 0.806g/cm<sup>3</sup>) 加入到 998.5 $\mu$ L DMF 中, 苯乙烯母液浓度 1209mg/L。

2) 内标溶液的配制: 取 2 $\mu$ L 甲基异丁基甲酮 (密度 0.80g/cm<sup>3</sup>) 加入到 998 $\mu$ L DMF 中, 内标溶液浓度 1600mg/L。

3) 丁腈胶乳标准溶液的配制: 取 0.5g 丁苯胶乳于 20mL 顶空瓶中, 加 9.5mL 水, 摇匀备用。加入 20 $\mu$ L 内标溶液 (2), 分别加入 5.0、10.0、20.0、40.0、80.0 $\mu$ L 丙烯腈母液 (1), 密封, 待测。标准溶液中甲基异丁基甲酮含量为 56mg/kg, 丙烯腈浓度分别为 12.09、24.18、48.36、96.72、193.44mg/kg。

4) 样品溶液的配制: 取 0.5g 丁腈胶乳于 20mL 顶空瓶中, 加 9.5mL 水, 摇匀备用。加入 20 $\mu$ L 内标溶液 (2), 密封, 待测。样品溶液中甲基异丁基甲酮含量为 56mg/kg。

#### 3.2 丁苯胶乳溶液配制

1) 苯乙烯等母液的配制: 取 0.2 $\mu$ L 甲苯 (密度 0.872g/cm<sup>3</sup>)、9 $\mu$ L 4-乙烯基环己烯 (密度 0.832g/cm<sup>3</sup>)、1 $\mu$ L 乙基苯 (密度 0.867g/cm<sup>3</sup>)、40 $\mu$ L 苯乙烯 (密度 0.902g/cm<sup>3</sup>)、4 $\mu$ L 异丙苯 (密度 0.862g/cm<sup>3</sup>) 加入到 945.8 $\mu$ L DMF 中, 甲苯浓度为 174.4mg/L、4-乙烯基环己烯浓度为 7488mg/L、乙基苯浓度为 867mg/L、苯乙烯浓度为 36080mg/L、异丙苯浓度为 3448mg/L。

2) 丁苯胶乳标准溶液的配制: 取 0.5g 丁苯胶乳于 20mL 顶空瓶中, 加 9.5mL 水, 摇匀备用。分别加入 0.0、5.0、10.0、20.0、40.0 $\mu$ L 苯乙烯等母液 (1), 密封, 待测。

标准溶液浓度见下表:

组分名称	甲苯	4-乙烯基环己烯	乙基苯	苯乙烯	异丙苯
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	1.744	74.88	8.67	360.80	34.48
浓度 (mg/kg)	3.488	149.76	17.34	721.60	68.96
	6.976	299.52	34.68	1443.2	137.92
	13.952	599.04	69.36	2886.4	275.84

### 4 色谱条件

#### 4.1 顶空条件

- 1) 加热箱温度：90℃；
- 2) 取样针温度：95℃；
- 3) 阀箱温度：100℃；
- 4) 传输管温度：105℃；
- 5) 加热时间：60min。

## 4.2 色谱条件

- 1) 进样口：250℃；
- 2) 柱温：50℃保持 2min；以 10℃/min 升至 130℃，保持 0min；以 20℃/min 升至 250℃，保持 5min；
- 3) 检测器：270℃；
- 4) 恒流：1mL/min；
- 5) 分流比：60:1；
- 6) 进样量：1mL。

## 5 分析结果

### 5.1 丁腈胶乳

- 1) 典型谱图

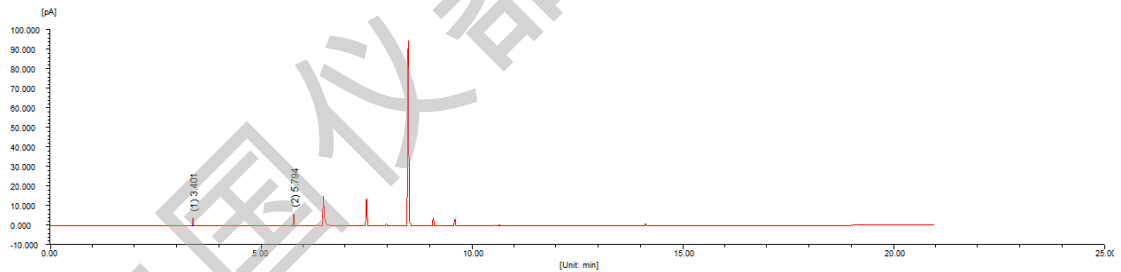


图 1 48.36mg/kg 丙烯腈标准溶液谱图

#### 1.丙烯腈 2.甲基异丁基甲酮

分析结果见表：

峰序	组分名	保留时间[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]
1	丙烯腈	3.401	3432.7	7068.3
2	甲基异丁基甲酮	5.794	6285.9	11498.3

- 2) 重复性实验

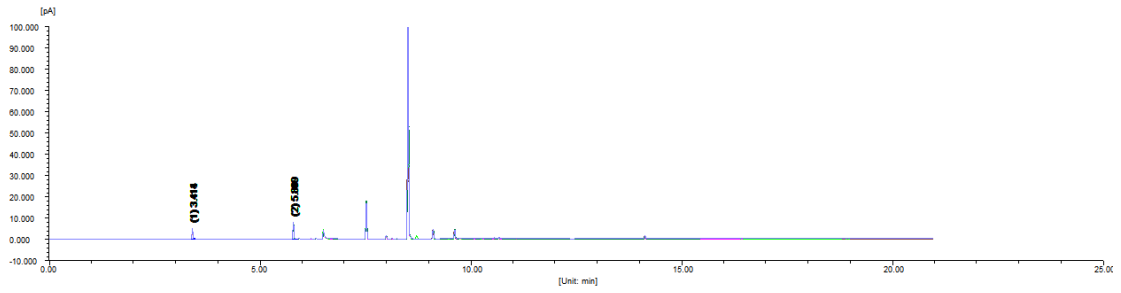
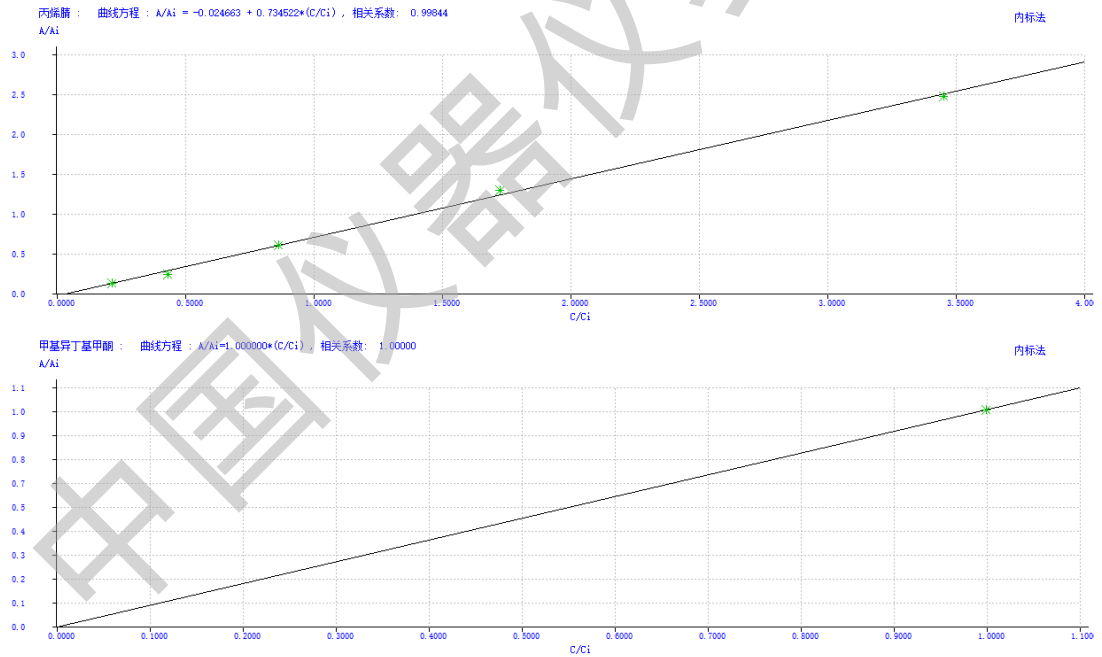


图2 丙烯腈标准溶液重复性谱图 (48.36 mg/kg)

峰序	组分名	保留时间 平均值 [min]	保留时 间 RSD[%]	面积平 均值 [fA*s]	面积 RSD[%]	峰高平 均值 [fA]	峰高 RSD[%]	谱图 数
1	丙烯腈	3.414	0.010	8190.7	3.4415	5057.2	3.6344	6
2	甲基异丁 基甲酮	5.809	0.012	14587.1	3.4467	7935.1	3.5791	6

### 3) 标准曲线



### 4) 检出限

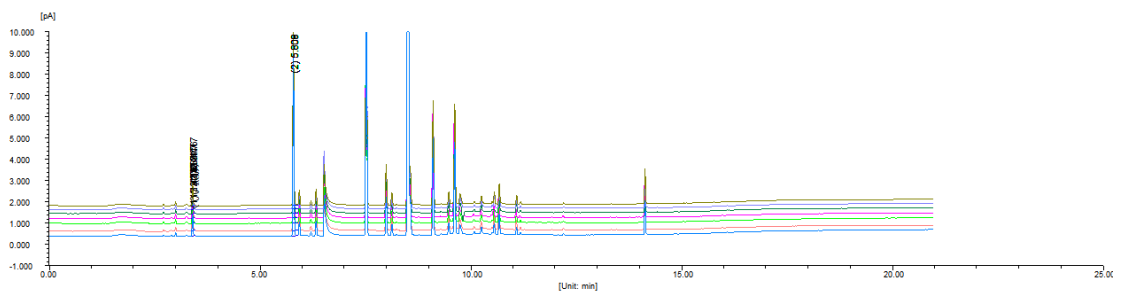


图3 丙烯腈标准溶液重复性谱图 (12.09 mg/kg)

组分名	平均时间 [min]	时间RSD [%]	平均面积 [fA*s]	面积RSD [%]	平均峰高 [fA]	峰高RSD [%]	平均含量 [mg/kg]	含量RSD [%]	谱图数
丙烯腈	3.414	0.012	1824.6	5.2594	1095.3	5.4127	10.8346	2.8179	7

5) 丙烯腈检出限结果

以取样 0.5g 计，本方法的检出限如下表所示：

组分名	含量 [mg/kg]	含量 [mg/kg]	含量 [mg/kg]	含量 [mg/kg]	含量 [mg/kg]	含量 [mg/kg]	含量 [mg/kg]	检出限 [mg/kg]
丙烯腈	10.5877	10.9722	10.6489	10.8335	11.4116	10.5037	10.8841	0.31

6) 丁腈胶乳样品谱图及加标回收率结果

(1) 丁腈胶乳样品谱图及数据

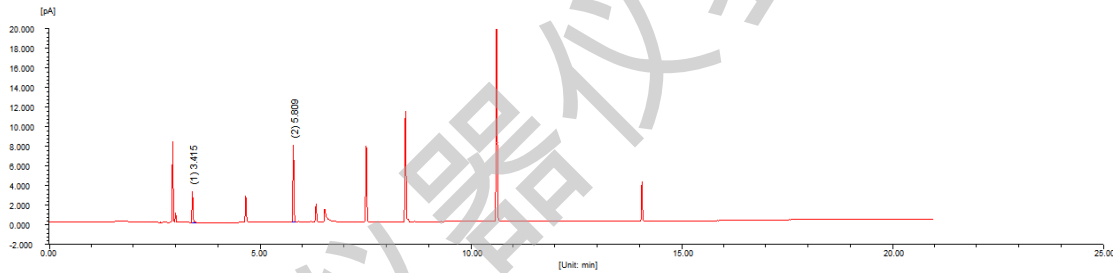


图4 丁腈胶乳样品谱图

峰序	组分名	保留时间 [min]	峰高 [fA]	峰面积 [fA*s]	含量 [mg/kg]
1	丙烯腈	3.415	3262.4	5596.1	31.2293
2	甲基异丁基甲酮	5.809	7918.4	14536.9	56.0000

(2) 丁腈胶乳样品加标谱图及数据

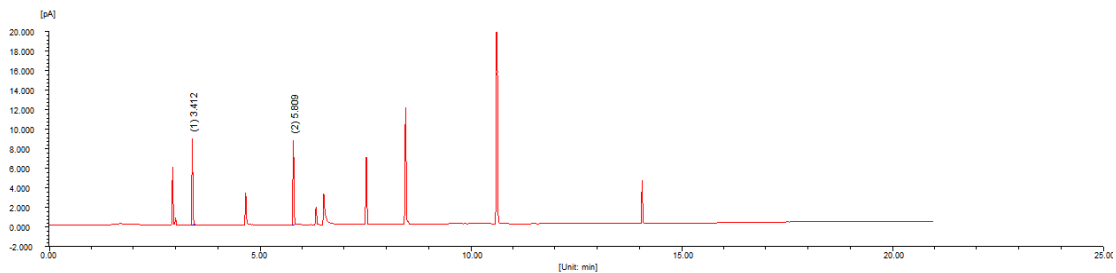


图5 丁腈胶乳样品加标谱图

峰序	组分名	保留时间 [min]	峰高 [fA]	峰面积 [fA*s]	含量 [mg/kg]
1	丙烯腈	3.412	8927.8	14811.6	83.4110
2	甲基异丁基甲酮	5.809	8702.1	15979.9	56.0000

加标回收率结果见下表:

组分名称	含量平均值 (mg/kg)	实测加标量 (mg/kg)	理论加标量 (mg/kg)	加标回收率%	加标回收率范围%
丙烯腈	32.28	51.13	48.36	94.58	82.02~94.58
		40.32	48.36	83.38	
		39.67	48.36	82.02	

## 5.2 丁苯胶乳

### 1) 典型谱图

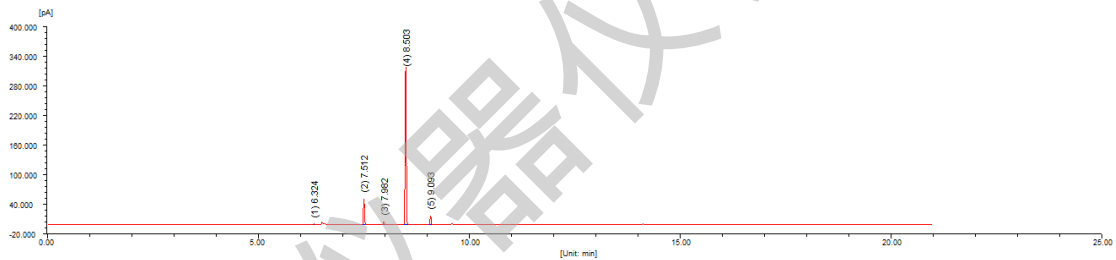


图6 1443.2mg/kg 苯乙烯标准溶液谱图

1.甲苯 2.4-乙烯基环己烯 3.乙基苯 4.苯乙烯 5.异丙苯

分析结果见表

峰序	组分名	保留时间[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]
1	甲苯	6.324	1955.2	3720.7
2	4-乙烯基环己烯	7.512	52080.5	98786.8
3	乙基苯	7.982	6846.0	13280.3
4	苯乙烯	8.503	320248.2	616958.5
5	异丙苯	9.093	18191.5	35579.0

### 2) 重复性实验

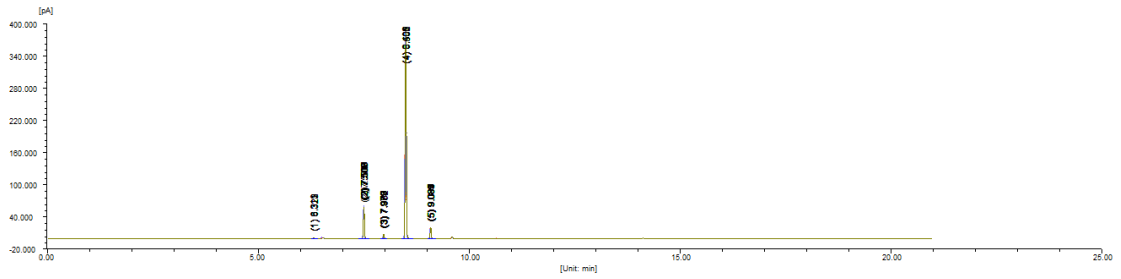
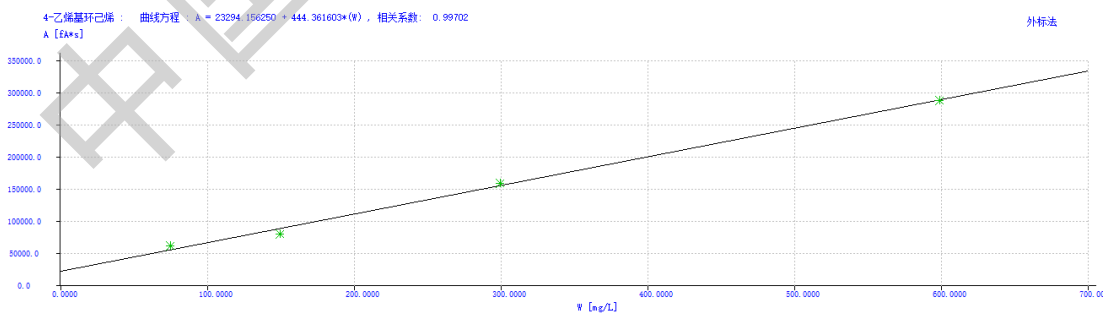
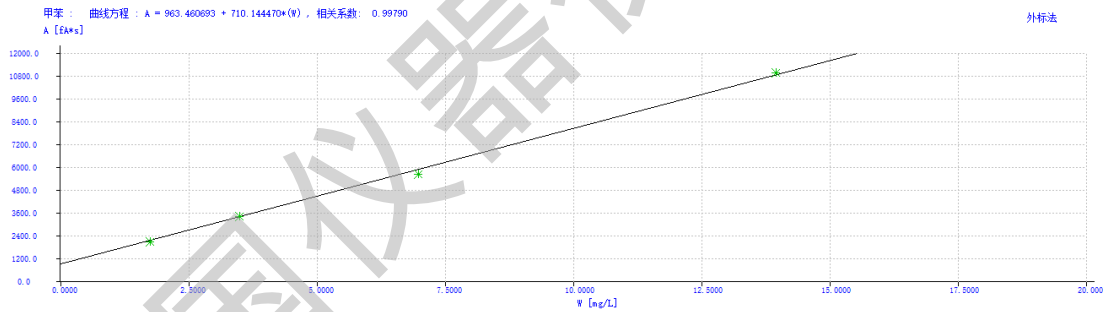
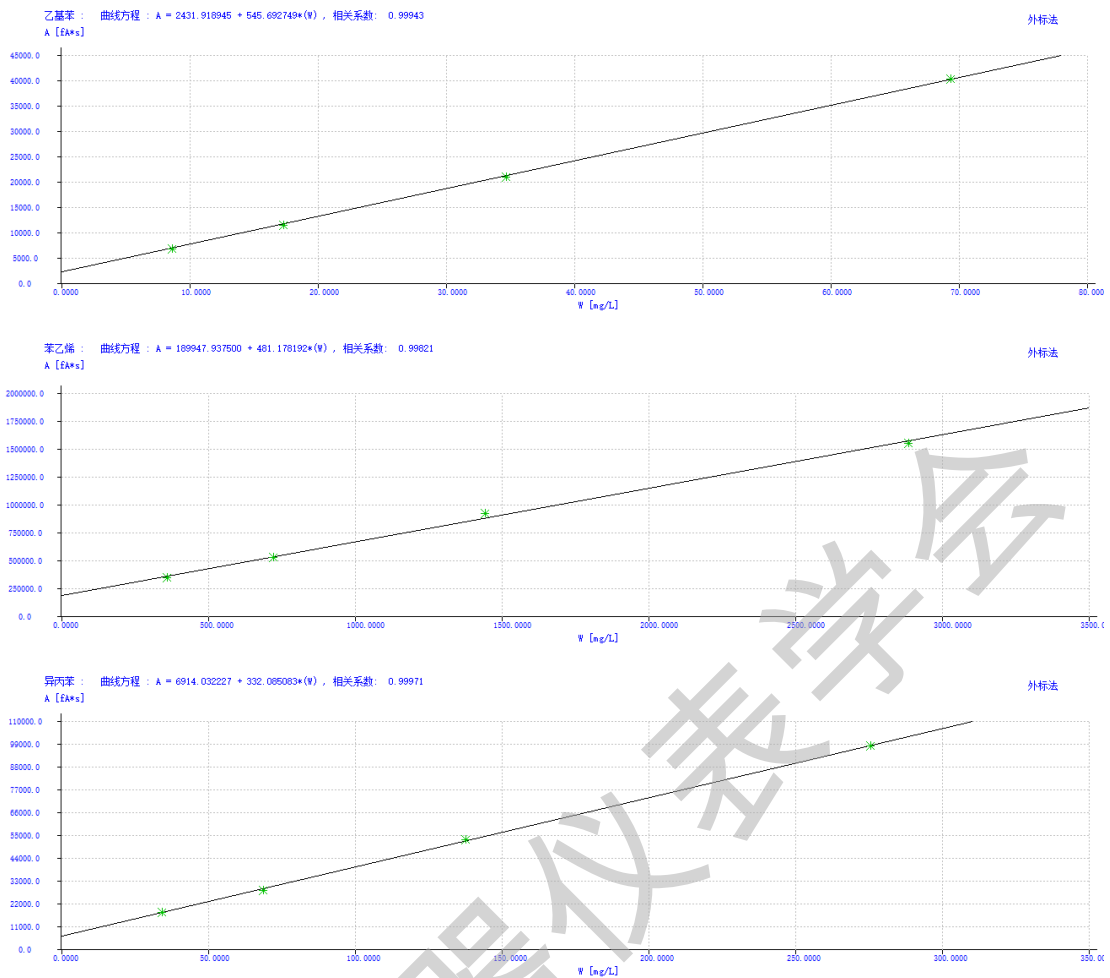


图 7 苯乙烯等标准溶液重复性谱图 (1443.2mg/kg)

峰序	组分名	保留时间 平均值 [min]	保留时 间 RSD[%]	面积平均 值[fA*s]	面积 RSD[ %]	峰高平均 值[fA]	峰高 RSD[ %]	谱 图 数
1	甲苯	6.321	0.022	4746.3	2.6500	2482.9	3.0944	6
2	4-乙烯基环己烯	7.509	0.022	115049.1	4.1508	60767.6	4.1237	6
3	乙基苯	7.979	0.027	16769.4	2.9852	8669.3	2.9623	6
4	苯乙烯	8.501	0.031	747033.2	2.0847	386287.6	2.1448	6
5	异丙苯	9.090	0.040	42377.8	2.8263	21754.4	2.7731	6

### 3) 标准曲线





#### 4) 丁苯胶乳样品谱图及数据

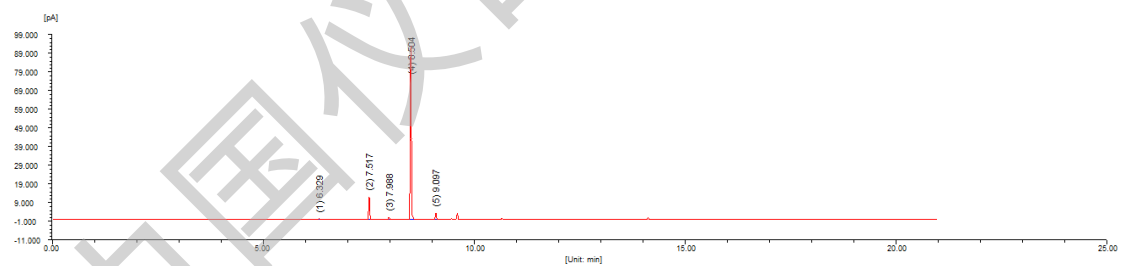


图 8 丁苯胶乳样品谱图

峰序	组分名	保留时间 [min]	峰高 [fA]	峰面积 [fA*s]	含量 [mg/kg]
1	甲苯	6.329	582.3	1157.2	1.3567
2	4-乙烯基环己烯	7.517	12372.6	23604.4	52.4216
3	乙基苯	7.988	1500.8	2952.3	4.4566
4	苯乙烯	8.504	92992.2	179096.3	394.7559



5	异丙苯	9.097	3740.6	7475.3	20.8201
---	-----	-------	--------	--------	---------

## 6 实验结果

### 6.1 丁腈胶乳方法评价

方法评价					
组分名	保留时间 /min	检出限 (mg/kg)	峰面积 RSD%	线性相关 系数	加标回收率 (%)
丙烯腈	3.414	0.31	3.4415	0.998	82.02~94.58

### 6.2 丁苯胶乳方法评价

方法评价				
组分名	保留时间/min	峰面积 RSD%	线性相关系数	
甲苯	6.321	2.6500	0.997	
4-乙烯基环己烯	7.509	4.1508	0.997	
乙基苯	7.979	2.9852	0.999	
苯乙烯	8.501	2.0847	0.998	
异丙苯	9.090	2.8263	0.999	

说明:

- 1.标准中采用 1,4-二氧己环作为内标物溶剂,但室温较低时,在配制和使用过程中会出现结冰现象,实验室购买的 1,4-二氧己环在待测组分出峰位置有杂质干扰无法分离,因此内标物溶剂更换为 N,N-二甲基甲酰胺。
- 2.实验选用的橡胶胶乳在有机试剂中溶解度低,因此选用水作为标准曲线与样品溶剂。
- 3.实验室无空白胶乳,故丁苯胶乳采用标准加入法进行试验,标准加入法处理比较耗时,对于批量化实验来讲效率不高,如果有比较干净的基质,建议采用内标法分析。