

离子色谱法测定废气中的丙烯酸

黄桂荣,刁小冬

(泰兴市环境监测站,江苏 泰兴 225400)

摘要:采用离子色谱法测定废气中的丙烯酸,几种常见的无机阴离子对分析无干扰。方法在0.100 mg/L ~ 10.0 mg/L 范围内线性良好,对有组织废气和无组织废气的检出限分别为0.04 mg/m³和0.003 mg/m³,废气平行样品测定值的相对偏差为3.4% ~ 10.5%,加标样品的回收率为91% ~ 102%。

关键词:丙烯酸;离子色谱法;废气

中图分类号:O657.7⁺5

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2012)05-0061-03

Determination of Acrylic Acid in Waste Gas by Ion Chromatography

HUANG Gui-rong, DIAO Xiao-dong

(Taixing Environmental Monitoring Station, Taixing, Jiangsu 225400, China)

Abstract: Acrylic acid in exhaust was determined by using ion chromatography. The common inorganic anion did not produce interference to the sample analysis. Calibration curves for acrylic acid of the method exhibited linearity in a range between 0.100 mg/L and 10.0 mg/L. Detection limits were 0.04 mg/m³ for controlled emission and 0.003 mg/m³ for uncontrolled leakage. The RSD of duplicated exhaust samples ranged from 3.4% to 10.5%. Spiked recoveries of samples ranged from 91% to 102%.

Key words: Acrylic acid; Ion chromatography; Waste gas

丙烯酸(C₃H₄O₂)是最简单的不饱和羧酸,由一个乙烯基和一个羧基组成,是一种重要的精细化工中间体,在工业中主要用来生产丙烯酸酯类(树脂),低毒,但对黏膜有刺激性作用。纯的丙烯酸是无色澄清液体,带有特征的辛辣气味,对光敏感,会发烟,能与水、乙醚、乙醇任意混溶。目前,我国尚未颁布丙烯酸的大气质量标准及标准分析方法。水中丙烯酸的测定通常采用气相色谱法^[1-3]、高效液相色谱法^[4]等,但废气中丙烯酸的测定尚未见报道。今以氢氧化钠吸收液采集废气样品,选择IonPac AS23阴离子分析柱和碳酸钠/碳酸氢钠混合淋洗液,采用离子色谱法测定废气中的丙烯酸^[5-6],获得了满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Dionex ICS-90型离子色谱仪,配电导检测器、ASRS300-4 mm自动再生抑制器、AG23阴离

子保护柱、IonPac AS23阴离子分离柱、25 μL定量管,美国Dionex公司;艾科浦AJY-2000-U型纯化水机,重庆颐洋公司。

丙烯酸(AR);乙酸钠(AR);氯化钠、氯化钾、硝酸钠、硫酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠,均为基准试剂;试验用水为超纯水(电阻率18.3 MΩ·cm)。

1.2 色谱条件

IonPac AS23分离柱;AG23保护柱;ASRS300-4 mm自动再生抑制器;流量为1.0 mL/min;抑制器电流为25 mA;进样体积为25 μL;淋洗液为4.5 mmol/L碳酸钠和0.8 mmol/L碳酸氢钠混合溶液。

1.3 采样方法

根据丙烯酸的理化特性,采样时串联两支盛有10 mL 0.002 mol/L氢氧化钠吸收液的棕色气泡吸

收稿日期:2011-09-27;修订日期:2012-07-02

作者简介:黄桂荣(1972-),男,江苏泰兴人,高级工程师,大学,从事化学分析工作。

收管,有组织废气以0.5 L/min流量采集10 min,无组织废气以1.0 L/min流量采集60 min。高浓度丙烯酸会发烟,易生成酸雾。在采样口串联装有0.45 μm乙酸纤维微孔滤膜的滤膜夹,该滤膜为疏水性,丙烯酸本底值低,适合过滤去除颗粒物。采样设备的流量校准应在连接好的采样系统(包括采样器、装有滤膜的滤膜夹、吸收瓶、连接导管等)中进行。选用0.002 mol/L氢氧化钠吸收液,有利于采集丙烯酸,且干扰测定。丙烯酸经吸收后变成丙烯酸钠,性质较稳定,不会随吸收瓶内的气泡挥发。

1.4 样品前处理

样品、吸收液、淋洗液均用0.45 μm乙酸纤维微孔滤膜过滤,分析前置于冰箱冷藏室中保存备用。有组织废气中待测组分浓度较高,须稀释后测定。用水稀释样品,会出现很大的水负峰,影响丙烯酸的定量分析。在试验中可加入淋洗储备液,使样品稀释后的碳酸钠和碳酸氢钠溶液浓度与淋洗液浓度保持一致。

1.5 方法的吸收效率试验

在同一废气排放口,采用3组相同的采样系统平行采集样品。每组采样瓶串联3个吸收瓶(瓶中盛有10 mL吸收液)采样,分别测定各管中丙烯酸含量。吸收效率按每组第一管和第二管测得量之和占三管总测得量的百分数计算,采样效率均在98%以上。

1.6 模拟方法的吸收效果试验

采用加入丙烯酸标准溶液的吸收液模拟现场采样,验证方法的吸收效果。在2组(4个/组)吸收液中分别加入0.500 mg/L和4.00 mg/L丙烯酸标准溶液,在洁净的空气中以1.0 L/min的流量采集60 min。吸收液定容后测定,两组吸收瓶中丙烯酸的回收率在97%~102%之间。模拟试验结果表明,丙烯酸在采样过程中与吸收液发生反应,生成较稳定的丙烯酸钠,而丙烯酸根离子不易损失或产生变化。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线绘制

准确称取1.0175 g丙烯酸,置于1000 mL容量瓶中,用水定容,配制成1000 mg/L标准储备液,再用水稀释成100 mg/L标准中间液。用移液管分别移取0.1 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、

4.0 mL、8.0 mL、10.0 mL丙烯酸标准中间液,用水定容至100 mL,配制成0.100 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、8.00 mg/L、10.0 mg/L标准溶液系列。用上述方法测定,以色谱峰高对应质量浓度绘制校准曲线,回归方程为 $y = 0.0796x + 0.150$,相关系数 $r = 0.9995$ 。

2.2 方法检出限

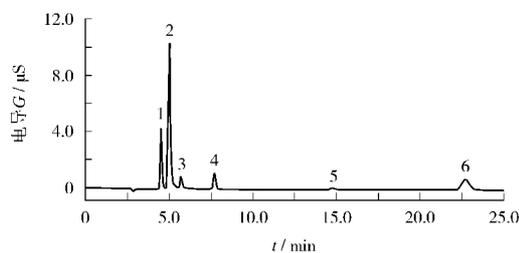
色谱噪声响应信号为0.001 μS,1.00 mg/L丙烯酸标准溶液的峰高为0.224,按进样体积25 μL计,以产生3倍噪声水平信号所代表的待测组分最小质量浓度来计算离子色谱仪对丙烯酸的检出限为0.01 mg/L。因此,该方法测定有组织废气和无组织废气中丙烯酸的检出限分别为0.04 mg/m³和0.003 mg/m³(采样体积分别为5 L和60 L,吸收液体积为20 mL)。

2.3 精密度试验

对同一废气样品连续平行测定6次,丙烯酸根离子保留时间、峰高、峰面积的RSD分别为0.05%、0.4%。在同一废气排放口采用6组相同的采样系统平行采集样品,并用上述方法测定,丙烯酸根离子保留时间、峰高、峰面积的RSD分别为0.41%、3.8%。由此可见,该方法精密度良好,符合分析质量控制的要求。

2.4 干扰试验

配制含丙烯酸、乙酸钠、氯化钠、氟化钠、硝酸钠、硫酸钠等6种组分的混合水样,在上述色谱条件下测定,色谱峰见图1。由图1可见,丙烯酸根离子与其他5种常见无机阴离子分离良好,在实际样品分析过程中应不受干扰。



1—氟离子(4.517 min); 2—乙酸根(5.037 min); 3—丙烯酸根(5.713 min); 4—氯离子(7.713 min); 5—硝酸根(14.730 min); 6—硫酸根(22.667 min)。

图1 6种阴离子色谱峰

Fig. 1 Chromatogram of 6 kinds of anions

2.5 样品测定与加标回收试验

采集某公司有组织废气平行样品,同时在吸收液中加入 100 μL 100 mg/L 丙烯酸标准中间液(即加标 1.00 mg/L)后采集加标样品,用该方法测定,结果见表 1。

表 1 样品测定与加标回收试验结果
Table 1 Test results of samples and recovery

样品测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对偏差 / %	加标样测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 / %
0.29	3.4	1.21	91.5
0.10	10.5	1.02	92.5
0.54	3.8	1.55	102

3 结语

采用离子色谱法测定废气中的丙烯酸,方法采样效率高,操作简便,灵敏度高,精密度和准确度良好,丙烯酸根离子与其他几种常见阴离子分离良好,不易受到干扰。该方法避免了气相色谱法分析样品时对色谱柱的损伤,减少了有机溶剂的使用,

较文献[1]报道的方法检出限($1.1 \text{ mg}/\text{m}^3$)低,拓宽了检测范围。

[参考文献]

- [1] 张晓晖. 毛细管气相色谱法测定工作场所中的丙烯酸[J]. 中国职业医学, 2005, 32(1): 51-52.
- [2] 顾海东, 史永松. 气相色谱法测定大气中的丙烯酸及其酯类化合物[J]. 化学分析计量, 2002, 11(1): 28-29.
- [3] 阮征, 钱亚玲, 卢秀静, 等. 工作场所空气中丙烯酸测定方法研究[J]. 中国职业医学, 2007, 34(3): 228-229.
- [4] 林小葵, 李玉萍, 冯婉丽, 等. 高效液相色谱法测定工作场所空气中丙烯酸[J]. 中国卫生检验杂志, 2010(5): 1014-1015.
- [5] 朱民, 陆幽芳, 陈守建. 离子色谱法测定水中 F^- , Cl^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的实践[J]. 环境监测管理与技术, 1994, 6(3): 28-30.
- [6] 丁雪梅, 王红斌, 高路, 等. 抑制型电导-离子色谱法测定水中无机阴离子[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(6): 58-60.

本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第 54 页)

2.5 共存离子干扰

试验了生产和使用现场可能共存的 24 种阳离子和 2 种阴离子对 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 铍测定的影响。结果表明 7 mg/L 的 Pb^{2+} , 8 mg/L 的 Hg^{2+} , Ni^{2+} , 12 mg/L 的 As^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+ , Mn^{2+} , Se^{4+} , Sb^{2+} , Mo^{2+} , V^{5+} , Ti^{2+} , Al^{3+} , 60 mg/L 的 Ba^{2+} , 80 mg/L 的 Sr^{2+} , Li^+ , B^{4+} , 500 mg/L 的 Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cl^- , 600 mg/L 的 SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ 对测定无干扰^[6-8]。

2.6 样品保存稳定性试验

取 30 张微孔滤膜,分别加入 0.04 μg 铍,自然干燥,于室温下放置。分别在当天、第 3 天、第 5 天、第 7 天、第 14 天用该方法测定 6 个样品,观察样品保存的稳定性。试验结果表明,第 14 天的测定值与当天测定值相比,下降率 < 9.1%,表明样品至少可以保存 14 d。

3 结语

采用石墨炉原子吸收法测定铍,方法操作简便,灵敏度高,分析速度快,线性范围、精密度、回收

率、样品稳定性等各项技术指标均符合方法学要求,适用于工作场所空气中铍及其化合物的监测。

[参考文献]

- [1] 何凤生. 中华职业医学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1999: 253-256.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GBZ 2.1-2007 工作场所有害因素职业接触限值(第 1 部分: 化学有害因素)[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2007.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 160.3-2004 工作场所空气有毒物质测定 铍及其化合物[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [4] 郭瑞娣. 石墨炉原子吸收法测定水源水、饮用水中痕量铍[J]. 卫生研究, 1997, 26(2): 96-97.
- [5] 宋建刚. 硝酸镁对 GFAAS 法测定微量铍的基体改进效应[J]. 光谱实验室, 2006, 23(6): 1299-1302.
- [6] 陆文娟, 叶国英. 两种原子吸收法测定环境水样中铍的比较[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(2): 54-55.
- [7] 曹杰山. 火焰原子吸收分光光度法测定生活垃圾堆肥产品中铅[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(6): 28-30.
- [8] 李述信. 原子吸收光谱分析中的干扰消除方法[M]. 北京: 北京大学出版社, 1987: 345-348.