

气相色谱法应急监测空气中 甲基丙烯酸甲酯

金党琴

(扬州工业职业技术学院, 扬州, 225187)

摘要 建立了空气中甲基丙烯酸甲酯的气相色谱应急监测方法。利用便携式大气采样器采集空气中气态甲基丙烯酸甲酯, 活性炭吸附, 经二硫化碳溶剂解析后, 用气相色谱法分离测定, 检测器为氢火焰离子化检测器(FID)。本方法操作方便快捷, 平均回收率>93.9%, 相对标准偏差<3%。该方法适合环境空气及工作场所空气中甲基丙烯酸甲酯浓度的应急监测。

关键词 气相色谱 甲基丙烯酸甲酯 应急监测

甲基丙烯酸甲酯是一种无色易挥发液体, 并具有强辣味, 微溶于水, 易溶于乙醇等, 相对分子质量100.12, 相对密度(水=1); 相对密度(空气=1), 熔点-50, 沸点101, 工业上主要用作有机玻璃的单体, 也用于制造其他塑料、涂料等^[1]。由于其在工业生产中大量使用, 给环境造成污染。因此, 需要对该物质在大气中的浓度进行检测, 以确定危害程度。该物质的测定方法较多, 已经有相应的国标检测方法^[2]。国标方法对甲基丙烯酸甲酯的测定是注射器采集、直接进样、气相色谱分析。采集的样品必须在24h内测定完毕。样品存放时间太短, 分析结果精密度不理想。我们经反复试验, 采用气相色谱法对甲基丙烯酸甲酯进行测定, 采用便携式大气采样器采样、活性炭吸附、二硫化碳解析、毛细管柱分离、氢火焰离子化检测器检测, 结果满意。

1 材料与方法

1.1 仪器

6890型气相色谱仪(美国安捷伦公司), 氢火焰离子化检测器; ZLC-B便携式大气采样器, 流量0.1~1.0L/min(杭州恒达工业自动化技术有限公司); 活性炭采样管, 内装20/40目活性炭; 5、10、100μL微量注射器(上海济成分析仪器有限公司)。

1.2 试剂

甲基丙烯酸甲酯为色谱纯(美国Chem Service公司)。

甲基丙烯酸甲酯标准配制: 用微量注射器准确

抽取一定量的甲基丙烯酸甲酯(20时, 1μL甲基丙烯酸甲酯为0.9360mg), 注入100mL注射器中, 用清洁空气稀释至100mL, 配成一定浓度的甲基丙烯酸甲酯标准气。

二硫化碳溶剂为色谱纯(美国Chem Service公司)。

1.3 色谱条件

色谱柱, Agilent 190911N-113INNOWAX(30.0m×320μm×0.5μm); 柱温70, 保持5min; 汽化室温度150; 检测器温度250; 载气为高纯氮气, 流速25.0L/min; 分流比5:1; 进样量1.0μL。

1.4 标准曲线的绘制

标准储备液配制: 含量99.8%, 配制成936.0μg/mL标准储备液, 在4冰箱内保存。用二硫化碳稀释标准储备液, 制成浓度为1.872、3.744、9.360、18.720、56.160μg/mL的甲基丙烯酸甲酯标准系列, 分别进样1.0μL, 测定标准系列, 每个质量浓度重复测定3次, 以测得的峰高或峰面积对应甲基丙烯酸甲酯的浓度(μg/mL)绘制标准曲线。

1.5 定性定量分析方法

空气中甲基丙烯酸甲酯用便携式采样器采样, 活性炭吸附, 二硫化碳解析后进样, 经色谱柱分离, 氢火焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰高和峰面积定量。

1.6 样品采集

用便携式大气采样器以0.2L/min流量采集10min, 采得空气样品2L, 采样后立即封闭活性碳管

作者简介: 金党琴, 女, 1979年出生, 讲师, 毕业于扬州大学, 获硕士学位, 现从事环境监测方面的研究工作。

两端,标记号码后置于清洁容器内保存。

1.7 样品前处理

将采有样品的活性碳前后段分别放入溶剂解吸瓶中,各加入1.0mL二硫化碳,塞紧管塞,振摇1min,解吸30min。解吸液供测定。若浓度超过测定范围,用二硫化碳稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

1.8 对照试验

将活性碳管带至采样地点,不连接采样器,采集空气样品,其余操作同1.6样品采集,作为样品的空白对照。

1.9 样品分析

用测定标准系列的操作条件,测定样品和空白对照,用测得的峰面积(或峰高)值减去空白对照的峰面积(或峰高)值,每个样品浓度重复测定3次,取峰面积(或峰高)平均值,由标准曲线查得甲基丙烯酸甲酯的质量浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$),用保留时间定性。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

甲基丙烯酸甲酯为极性物质,故应当选择与之极性相似的毛细管柱,本实验室根据实际经验,选择了Agilent 190911N-113INNOWAX毛细管柱。

对最佳色谱条件进行了选择,实验表明,在柱温70,保持5min;汽化室温度150;检测器温度250;载气为高纯氮气,流量25.0L/min;分流比5:1;进样量1.0 μL 条件下,甲基丙烯酸甲酯峰形好,无拖尾,出峰时间重现性好,结果见图1。

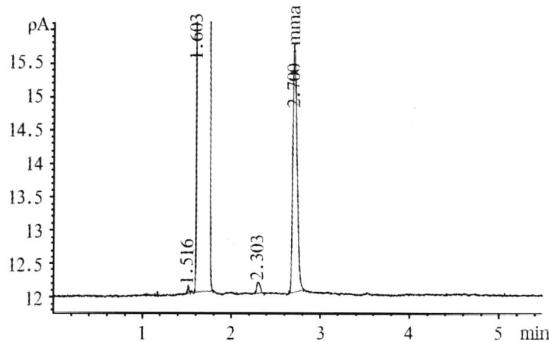


图1 甲基丙烯酸甲酯(MMA)标准色谱图

2.2 方法的线性范围及检出限

本方法在1.872~56.160 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内呈线性关系,回归方程为 $y = 1.6385x + 0.7716$,相关系数 $r = 0.9998$,以3倍信噪比计算甲基丙烯酸甲酯

的最低检出限为0.01 mg/m^3 。

2.3 方法的精密度和回收率

按1.4方法配制6种不同质量浓度的标准溶液,每天分别对每一质量浓度标准溶液重复测定3次,连续7d,试验结果见表1。6种浓度标准溶液测定的结果重现性较好,相对标准偏差范围为1.4%~2.3%,加标回收率($n = 7$)为93.9%~106%。

表1 方法精密度和回收率试验结果

($n = 7$)

浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)	平均峰面积	标准偏差	RSD(%)	回收率(%)
0	0	—	—	0
1.872	3.788	0.083	2.2	97.4~101
3.744	7.577	0.174	2.3	94.9~104
9.360	16.075	0.225	1.4	96.5~106
18.720	31.765	0.572	1.8	93.9~104
56.16	92.647	1.482	1.6	96.7~101

2.4 穿透容量实验

按参考文献[3]介绍的方法进行实验,甲基丙烯酸甲酯的穿透容量(100mg)为2.1mg。

2.5 解吸效率实验

在活性碳管中加入一定量的甲基丙烯酸甲酯标准气,立即塞紧管塞,放置过夜,再按分析步骤测定甲基丙烯酸甲酯的含量,平均解吸效率为92.3%~94.4%,结果见表2。

表2 甲基丙烯酸甲酯解吸效率试验

($n = 6$)

加入量($\mu\text{g}/\text{mL}$)	平均测得量($\mu\text{g}/\text{mL}$)	平均解吸效率(%)	RSD(%)
3.744	3.512	93.8	2.8
9.360	8.837	94.4	2.6
18.720	17.283	92.3	2.7

2.6 甲基丙烯酸甲酯在活性碳管中的稳定性试验

取30支活性碳管,每支均加入含量为9.360 μg 的甲基丙烯酸甲酯,立即塞紧管塞,室温下放置。先取6支,即刻按1.3色谱条件测定,其余分别于1、3、5、7d后测定,结果见表3。结果表明,吸附9.360

μg 甲基丙烯酸甲酯的活性碳管,放置 7d 后测得的回收率为 97.4%,与即刻测得量相比,损失率为 2.6%。因此样品采集后在室温下放置 7d 的分析仍可获得较准确的结果。

表 3 甲基丙烯酸甲酯稳定性试验结果

时间 (d)	平均测得量 (μg)	损失率 (%)
即刻	9.36	0
1	9.302	0.6
3	9.245	1.2
5	9.217	1.5
7	9.113	2.6

2.7 甲基丙烯酸甲酯的采样效率

在实验室模拟现场 3 个地点,配制 3 种不同浓度的甲基丙烯酸甲酯标准,每个点分别以 0.2 L/min 的流量,采样 10min,采样体积为 2 L。采样和测定进行 6 次,结果见表 4。

表 4 采样效率试验结果
(n = 6)

采样地点	采样时间 (min)	采样浓度 (mg/m^3)	采样效率 (%)
1	10	93.6	99.99
2	10	117.0	99.97
3	10	140.4	99.98

2.8 现场应用

利用本法对扬州市某胶乳生产企业生产场所内的 3 个不同作业点进行检测,结果见表 5。在本方法条件下,甲基丙烯酸甲酯都能较好分离,没有干扰,与标准谱图重现性好,见图 2。

Emergency monitoring of methyl methacrylate in air by gas chromatography. Jin Dangqin (Institute of Industry Technology of Yangzhou, Yangzhou, 225187)

Aromatic methyl methacrylate in air was collected with a portable air sampler and adsorbed on charcoal. After desorbed with carbon disulfide, the sample was determined by gas chromatography with flame ionization detector. The average recovery was 93.9%, and RSD was <3%. The method is easy to operate and rapid, and is suitable to be used for emergency monitoring of methyl methacrylate content in air of environment and workplace.

表 5 样品中甲基丙烯酸甲酯的测定结果

采样地点	甲基丙烯酸甲酯(mg/m^3)
1 #	2.35
2 #	1.32
3 #	2.17

