

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, 分析结果精确度不理想。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 ~ 1.0 L/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、100 μ L 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, 1 μ L 甲基丙烯酸甲酯为 0.9360 mg), 注入 100 mL 注射器中, 用清洁空气稀释至 100 mL, 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 - 113 INNOWAX (30.0 m \times 320 μ m \times 0.5 μ m); 柱温 70, 保持 5 min; 汽化室温度 150; 检测器温度 250; 载气为高纯氮气, 流速 25.0 L/min; 分流比 5:1; 进样量 1.0 μ L。

1.4 标准曲线的绘制

标准储备液配制: 含量 99.8%, 配制成 936.0 μ g/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、56.160 μ g/mL 的甲基丙烯酸甲酯标准系列, 分别进样 1.0 μ L, 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 (μ g/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 0.2 L/min 流量采集 10 min, 采得空气样品 2 L, 采样后立即封闭活性炭管

两端,标记号码后置于清洁容器内保存。

1.7 样品前处理

将采有样品的活性炭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

将活性炭管带至采样地点,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。

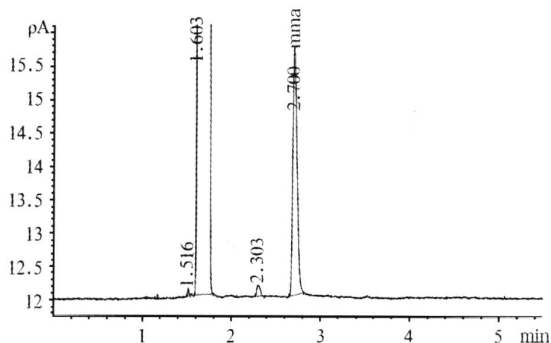


图 1 甲基丙烯酸甲酯(MMA)标准色谱图

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 2.1 mg。

2.5 解吸效率实验

在活性炭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炭管中的稳定性试验

取 30 支活性炭管,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。

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

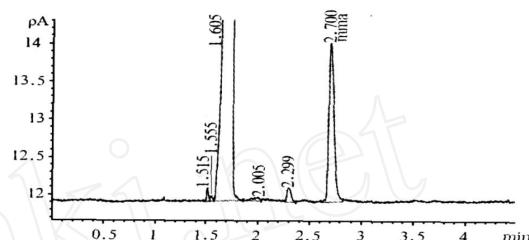


图 2 甲基丙烯酸甲酯(MMA)色谱图

3 结 论

采用便携式大气采样器采样,活性碳管吸附空气中甲基丙烯酸甲酯,由二硫化碳解吸,进样后用毛细管柱气相色谱法分离测定。该方法操作简便,定性定量准确,精密度、回收率较好,最低检出限达 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$,适合环境空气及工作场所中甲基丙烯酸甲酯的应急监测。

参考文献

- 1 夏元洵. 化学物质毒性全书. 上海:上海科学技术文献出版社,1991:256
- 2 GBZ/T160.64-2004. 工作场所空气有毒物质测定 不饱和脂肪族酯类化合物
- 3 吴萍,刘金洲. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(10): 1176 - 1178

收稿日期: 2009-03-19

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.