

【化学测定方法】

溶剂解吸气相色谱法测定工作场所空气中甲基丙烯酸甲酯

许艳芬, 黄振荣, 张耀忠

(广东省江门市职业病防治所, 广东江门 529000)

摘要 目的:探讨以溶剂解吸气相色谱法测定工作场所中的 MMA 的方法。方法:以炭管采样,CS₂ 解吸,FFAP 填充柱分离,FID 检测。结果:MMA 溶剂解吸气相法线性范围 1 μg/ml ~ 573 μg/ml,相关系数(r) = 0.9997;方法精密密度为 1.92% ~ 4.03%;最低检出浓度为 0.2 mg/m³(以采样体积 6 L 计);加标回收率在 98.2% ~ 108.5% 间;解吸效率为 83.71% ~ 91.22%;样品在 4℃ 下可以保存 6 d 的稳定。结论:该方法线性范围宽,灵敏度高,结果可靠,可用于工作场所空气中 MMA 的检测,样品以炭管采样,可大大为日常监测工作提供便利。

关键词 甲基丙烯酸甲酯;工作场所空气;溶剂解吸;气相色谱

中图分类号 O657.7⁺1

文献标识码 A

文章编号 1004-8685(2011)05-1134-02

A gas chromatography method to determine MMA in the air of workplace with desorption of solvent

XU Yan-fen, HUANG Zhen-rong, ZHANG Yao-zhong

(Jiangmen Institute for Occupational Disease Prevention and Control Jiangmen Guangdong 529020, China)

[Abstract] **Objective:** To study the method for the determination of MMA in the air of workplace with solvent desorption by GC. **Methods:** Collected with charcoal tube, extracted with CS₂, separated by FFAP packed column and detected by FID. **Results:** The linear range of method was 1 μg/ml ~ 573 μg/ml and the correlation coefficient was 0.9997; the relative standard deviation 1.92% ~ 4.03%; the lowest detection concentration was 0.2 mg/m³; the recovery rates 98.2% ~ 108.5%; the desorption rates 83.71% ~ 91.22%; samples could be saved under 4℃ for 6 days. **Conclusion:** The method is wide in linear range, sensitive, and can be used to determine MMA in the air of workplace. Collecting with charcoal tube can greatly convince daily work.

[Key words] MMA; Air of workplace; Solvent desorption; GC

甲基丙烯酸甲酯(MMA)是一种无色易挥发液体,并具有强辣味,中毒表现为乏力、恶心、反复呕吐、头痛、头晕、胸闷、伴有短暂的意识消失、中性白细胞增多症。慢性中毒:神经系统受损的综合症状占主要地位,个别可发生中毒性脑病。可引起轻度皮炎和结膜炎。接触时间长可致麻醉作用。常用作有机玻璃的单体,也用于制造其它树脂、塑料、涂料、粘合剂、润滑剂,以及医学防腐。鉴于它的用途广泛^[1,2],在日常的职业卫生监测中逐渐被列为常规项目。目前对 MMA 的国标方法依然是直接进样气相色谱法^[3],本文尝试探讨用溶剂解吸气相色谱法测定其作业场所浓度,以期日常工作提供更便利的操作。

1 材料与方法

1.1 仪器

溶剂解吸型活性炭采样管;流量 0 ml/min ~ 300 ml/min 的空气采样器;1 ml 溶剂解吸瓶;10 μl 微量注射器;Agilent4890D 气相色谱仪,FFAP 填充柱,FID 检测器。

作者简介 许艳芬(1975-),女,主管技师,主要从事职业卫生监测工作。

1.2 试剂

色谱鉴定无干扰峰的二硫化碳(CS₂);甲基丙烯酸甲酯色谱纯试剂。

1.3 实验方法

1.3.1 样品采集 实验室内模拟短时间以 100 ml/min 流量采集 15 min 空气样品;长时间以 50 ml/min 流量采集 120 min,置清洁容器内运输和保存。

1.3.2 样品处理 将采过样的前后段活性炭分别放入溶剂解吸瓶中,加入 1.0 ml CS₂,振摇 1 min,解吸 30 min,每次进样 1.0 μl。

1.3.3 标准曲线绘制 用 CS₂ 稀释一定量的 MMA 配成 0 μg/ml、17 μg/ml、106 μg/ml、324 μg/ml、573 μg/ml 标准系列。选定仪器条件为柱温 120℃,进样器 150℃,检测器 180℃,载气 30 ml/min 不分流。对标准每个浓度进样重复 3 次,以保留时间定性,测得的峰面积均值对相应的浓度绘制标准曲线计算回归方程和相关系数(r)。

2 结果与讨论

2.1 线性范围试验

在选定条件下 MMA 的线性较好,计算回归方程 $Y =$

11006.5X-22358.9, $r=0.9997$, 以连续测定 10 次接近空白浓度的溶液计算得本方法检出限为 $1\text{ }\mu\text{g/ml}$, 最低检出浓度为 0.2 mg/m^3 (以采样体积 6 L 计)。样品分离色谱图见图 1。

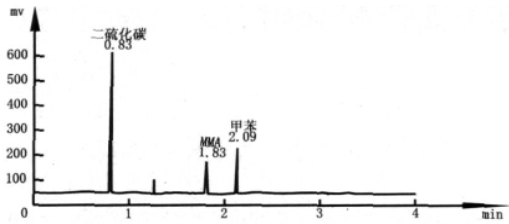


图 1 MMA 色谱图

2.2 精密度试验

取高、中、低三个浓度在 4 d 内做 6 次重复测定, 得到方法的日间精密度结果如表 1。

表 1 MMA 样品日间精密度结果 ($\mu\text{g/ml}$)

样品数	浓度	$\bar{x} \pm s$	RSD(%)
4	17	17.8 ± 0.719	4.03
4	106	108.7 ± 4.284	3.94
4	573	578.6 ± 11.14	1.92

2.3 准确度试验

在本底浓度为 $50\text{ }\mu\text{g/ml}$ 的配制样品中分别加入低、中、高 3 种不同浓度的 MMA 标准液, 分别测回收率。回收率在 $98.2\% \sim 108.5\%$ 。见表 2。

表 2 MMA 的回收率结果 ($\mu\text{g/ml}$)

本底值	加入量	测定次数	$\bar{x} \pm s$	回收率(%)
50	17	3	72.7 ± 2.5	108.5
50	106	3	162.7 ± 2.5	104.3
50	573	3	612 ± 10.6	98.2

2.4 解吸效率试验

取 18 支炭管分三组, 每组 6 支, 分别加入 $17\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、

$106\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、 $573\text{ }\mu\text{g/ml}$ 即低、中、高三个浓度标准液 $8\text{ }\mu\text{l}$ 、 $5\text{ }\mu\text{l}$ 、 $2\text{ }\mu\text{l}$, 放置过夜, 然后按样品处理方法处理分析, 同时做空白对照, 计算解吸效率。低、中、高浓度的解吸效率分别为 83.71% 、 90.54% 、 91.22% 。

2.5 样品稳定性试验

取 30 支炭管分 5 组, 每组 6 支, 分别制成含量约为 100 mg/m^3 的样品管, 立即分析 6 个, 其余分别在 1 d、3 d、5 d、7 d 后分析, 每次分析 6 个, 与当天分析的结果比较, 计算存放时间造成的样品下降率。样品在 4°C 下保存, MMA 含量在 5 d 后下降达到 8.9% 。说明样品最好在 4°C 保存时在 6 d 内测定完。

3 结论

目前, 国标所用的直接进样法虽然更灵敏, 但是要求样品尽快测定, 且样品气不便于运送, 采用溶剂解吸法则解决了样品的保存难问题, 而且与大多数毒物的采样方式接轨, 更便于日常工作中一份样品同时测定多种毒物^[4]。实验表明: 溶剂解吸法测 MMA 其线性宽灵敏度高、采样简便、精密度好, 达到了工作场所空气中有毒物质检测的要求^[5], 适用于职业卫生监测的日常工作, 减轻采样及实验室测定的压力。

参考文献

[1] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T160.64-2004 工作场所空气中不饱和脂肪酯类化合物的测定方法 [S]. 北京: 人民卫生出版社, 2004.
[2] 徐伯洪, 闫慧芳. 工作场所有害物质监测方法 [M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003: 398-402.
[3] 曾伟华, 汤皎宁, 胡军辉. 甲基丙烯酸-丙烯酸胺亲水共聚物的性能研究 [J]. 广东化工, 2010, (5): 307-310
[4] 梁炜, 姜骏, 孙康, 等. 气相色谱法同时测定乙烯-丙烯酸甲酯共聚物的降解产物丙烯酸甲酯及甲醇 [J]. 理化检验(化学分册), 2010, 46(1): 52-53, 56.
[5] 王雅珍, 贾宇冲, 马立群, 等. PBA/PMMA 核壳聚合物改性 AG-80 树脂 [J]. 化工时刊, 2010, (3): 12-15, 24.
(收稿日期: 2011-04-11)

(上接第 1133 页)

集中在 3 个的品牌, 即多美滋、美素力和惠氏, 可能与这 3 个产品的水分或蛋白含量相关, 真正原因还有待进一步的研究。

参考文献

[1] 杨春梅, 李宁, 赵学珏, 等. 用于果蔬内部品质无损检测的 NIRS 技术新进展 [J]. 激光与红外, 2009, 39(11): 1137-1141.
[2] 李水芳, 张欣, 单杨, 等. 近红外光谱检测蜂蜜中可溶性固形物含量和水分的不应用研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 9: 2377-2380.
[3] 黄艳红, 丁健桦, 邱昌福, 等. 液相微萃取-高效液相色谱法测定乳制品中的三聚氰胺 [J]. 食品科学, 2010, 2: 161-164.

[4] 王明阳, 刘辉, 呈维娜. 超高效液相质谱法快速测定奶粉及奶制品中的三聚氰胺 [J]. 检验检疫科学, 2009, 19(2): 41-42.
[5] 袁石林, 何勇, 马天云. 牛奶中三聚氰胺的可见/近红外光谱快速判别分析方法的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 11: 2939-2942.
[6] 丁丽, 相玉红, 张卓勇. 近红外光谱定量预测奶粉中三聚氰胺的含量 [J]. 首都师范大学学报: 自然科学版, 2010, 1: 26-29.
[7] 刘小莉, 贾刚, 王康宁, 等. 应用傅利叶近红外光谱定性、定量检测鱼粉中掺杂三聚氰胺的研究 [J]. 动物营养学报, 2010, 22(3): 741-749.
(收稿日期: 2011-02-14)