

文章编号: 1006-6144(2011) 01-0131-03

# 进口甲基丙烯酸甲酯中阻聚剂快速测定方法 及其作用机理研究

张爱平<sup>\*1</sup>, 王红卫<sup>1</sup>, 王 华<sup>1</sup>, 侯 晋<sup>1</sup>, 方禹之<sup>2</sup>

(1. 南通出入境检验检疫局, 江苏南通 226005;

2. 华东师范大学化学系, 上海 200062)

**摘要:**建立了气相色谱法和高效液相色谱法快速测定甲基丙烯酸甲酯(MMA)中阻聚剂。气相色谱采用 HP-INNOWAX 色谱柱分离样品中杂质, 液相色谱采用 XDB-C18 柱同时配置 XDB-C18 保护柱, 直接对样品进行分析。结果表明, 气相色谱法和高效液相色谱法均具有线性关系好、回收率高等优点, 方法的相对标准偏差(RSD)分别为 0.53%~3.6% 和 0.38%~2.8%。可满足进口 MMA 中阻聚剂测定的需要。

**关键词:** 甲基丙烯酸甲酯; 阻聚剂; 气相色谱法; 高效液相色谱法

**中图分类号:** O657.7<sup>+</sup> 1      **文献标识码:** A

聚合物单体在储存和运输过程中由于本身不稳定, 极易受储存和运输条件的影响而发生质量变化, 造成产品质量降低或不合格。其影响因素包括聚合物、阻聚剂、色度、外来物质的污染和颗粒状物质等。其中聚合物含量受储存条件的影响最为敏感。阻聚剂对聚合物单体的储存起到重要的作用<sup>[1]</sup>。

目前, 对阻聚剂的测定已报道的有比色法<sup>[2-3]</sup> 和气相色谱-质谱法<sup>[4-5]</sup>, 但未见甲基丙烯酸甲酯(MMA)中阻聚剂测定的报道。为适应进出口贸易中甲基丙烯酸甲酯检测的需要, 本文建立了 MMA 中阻聚剂直接快速测定的气相色谱法(GC)和高效液相色谱法(HPLC)。方法具有线性关系好、回收率高等优点, 可用于进口 MMA 中阻聚剂的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 6890 型气相色谱仪(配备 FID 检测器和色谱工作站); HGH-300E 型氢气发生器和 HGA-2L 型空气发生器(北京色谱分析技术研究所); Agilent 1100 液相色谱仪(配备自动进样器、在线真空脱气机、四元泵、柱温箱、DAD 和 FLD 检测器以及色谱工作站); SB3200 型超声波清洗器(上海必能信超声波公司), 全玻璃溶剂过滤器(美国, WATERS 公司); PL5241 型超纯水系统(美国, PALL 公司)。

2, 4-二甲基-6-叔丁基苯酚(阻聚剂)标准溶液: 称取 1.0000 g(精确至 0.001 g)阻聚剂于 25 mL 烧杯中, 加入甲醇溶解, 移入 100 mL 容量瓶中定容, 该溶液阻聚剂的浓度为 10 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。将此溶液再稀释 100 倍, 即得 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液。甲基丙烯酸甲酯(MMA), 甲醇为分析纯, 乙腈为色谱纯。所有流动相使用前均用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤。实验用水均来自超纯水系统。

### 1.2 色谱操作条件

气相色谱: 汽化室温度: 250  $^{\circ}\text{C}$ ; HP-INNOWAX 色谱柱: 60 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.5  $\mu\text{m}$ , 柱温: 70  $^{\circ}\text{C}$  (1 min)  $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  140  $^{\circ}\text{C}$  (2 min)  $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  230  $^{\circ}\text{C}$  (4 min); FID 检测器温度: 300  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样量: 0.5  $\mu\text{L}$ 。

液相色谱: 分离柱: XDB-C18 柱(150  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ); 保护柱: XDB-C18 柱(12.5  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ );

收稿日期: 2009 11-30

修回日期: 2010 03 18

\* 通讯作者: 张爱平, 男, 硕士, 工程师, 主要从事光谱、色谱、电化学等方面的科研工作。

柱温: 25 °C; DAD 检测波长: 250 nm; FLD 激发和发射波长: 250 nm 和 360 nm; 进样量: 20  $\mu$ L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的优化

**2.1.1 气相色谱条件的优化** 由于 MMA 样品中含有醇等极性化合物, 因此, 选择极性色谱柱 INNOWAX。采用第一级升稳程序分离样品中的杂质。然后采用第二级升稳程序, 对样品中的阻聚剂进行测定, 结果如图 1 所示。经试验选定进样量 20  $\mu$ L, 既能保证准确定量阻聚剂, 又可使其他物质不干扰测定。

**2.1.2 液相色谱条件的优化** 选择了多种不同的色谱柱, 发现 XDB-C18 柱具有柱效高、分离度好、分离时间短等特点; 同时配置了 XDB-C18 的保护柱, 不但保护了分离色谱柱, 而且可以直接对样品进行分析, 消除了杂质对测定结果的影响, 使测定结果具有更好的重复性。考察了不同温度条件下对测定的影响因素, 发现温度对该方法的测定影响不大, 为了保证实验的重现性选择了 25 °C 恒温作为柱子的温度。考察了 DAD 和 FLD 两种检测器, 发现 FLD 检测器对阻聚剂有更好的响应, 而且几乎没有其它干扰峰。同时对 FLD 检测器的激发和发射波长也进行了优化, 最终选择了 250 nm 激发波长和 360 nm 发射波长作为测定条件, 在此实验条件下干扰物峰影响最小, 阻聚剂的峰响应最大。

### 2.2 样品溶液的测定

按上述色谱条件, 对甲基丙烯酸甲酯样品进行 GC 分析, 色谱图形如图 1 所示。同样按上述色谱条件, 对甲基丙烯酸甲酯的样品进行 HPLC 分析, 色谱图形如图 2 所示。

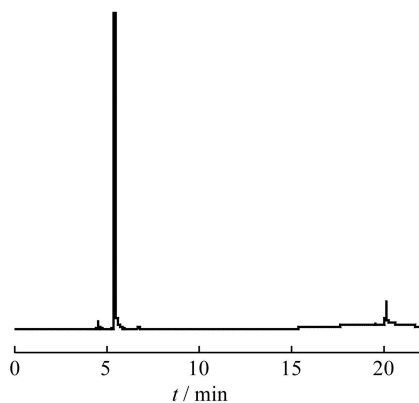


图 1 MMA 样品的气相色谱图  
Fig. 1 Gas chromatogram of MMA sample

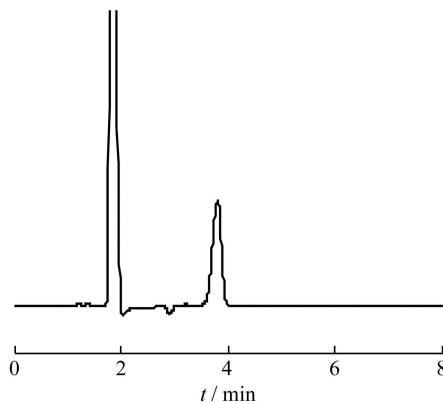


图 2 MMA 样品的高效液相色谱图  
Fig. 2 High performance liquid chromatogram of MMA sample

### 2.3 方法的线性关系、检出限及精密度

分别取 1.00、2.00、4.00、8.00、15.00、30.00 mL、100  $\mu$ g/mL 的阻聚剂标准溶液于 100 mL 容量瓶中定容, 然后按拟定方法测定, 每种浓度重复三次, 取峰面积的平均值, 以阻聚剂含量( $x$ )对峰面积( $y$ )作图, 绘制标准曲线, 计算阻聚剂的回归方程、相关系数以及检出限, 结果见表 1。

表 1 方法的线性方程和检出限

Table 1 Regression equations and detection limits

Method	Regression equation	$r$	Detection limit(mg/kg)
GC	$y = 0.22x + 0.044$	0.9914	0.50
HPLC	$y = 0.89x + 0.011$	0.9997	0.04

可见 HPLC 法相对于 GC 法, 具有更低的检出限和更好的相关系数。对同一样品 6 次平行进样测定相对标准偏差(RSD)分别为 0.53% ~ 3.6% (GC 法) 和 0.38% ~ 2.8% (HPLC 法)。

### 2.4 方法的回收率

在已知含量的样品中加入三个不同浓度的阻聚剂标准样品后进行测定, GC 法回收率在 84.40% ~ 106.27%, HPLC 法回收率在 89.60% ~ 104.47%, 两种方法回收率均较好。

## 参考文献:

- [1] CHANG Li qun(常丽群), BAO Hong qiang(包宏强), ZHANG Hong(张 鸿), XU Dong mei(徐冬梅), ZHANG Ke da(张可达). Chinese Journal of Colloid & Polymer(胶体与聚合物) [J], 2006, **24**(1): 14.
- [2] ZB G 17006 87. Determination of 4 methoxyphenol in Acrylic Acid and Monomeric acrylate Esters. (丙烯酸及丙烯酸酯类单体中4-甲氧基酚的测定) [S].
- [3] GB/T 12688. 7-90. Styrene for Industry Use Determination of Content of Inhibitor(*p*-tert butylcatechol)-Colorimetric Method(工业用苯乙烯中阻聚剂(对-特丁基邻苯二酚)含量的测定, 比色法) [S].
- [4] CHEN Chaor fang(陈朝方), LI Zhong(李 忠), GUO Jian(郭 建), LUO Yur wei(罗玉玮). Chinese Journal of Chromatography(色谱) [J], 2002, **20**(3): 272.
- [5] CHEN Chaor fang(陈朝方), LI Zhong(李 忠), GUO Jian(郭 建), LUO Yur wei(罗玉玮). Science of Inspection and Quarantine(检验检疫科学) [J], 2002, **12**(6): 35.

## Rapid Determination of Inhibitor in Imported Methyl Methacrylate

ZHANG Ai ping<sup>\* 1</sup>, WANG Hong wei<sup>1</sup>, WANG Hua<sup>1</sup>, HOU Jin<sup>1</sup>, FANG Yur zhi<sup>2</sup>

(1. Nantong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nantong 226005;

2. Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062)

**Abstract:** Gas chromatography and liquid chromatography were applied to determine inhibitor in imported methyl methacrylate, which showed good linear range and recoveries respectively. The methods meet the needs for determination of inhibitor in imported methyl methacrylate, and would produce economic and social benefit as well.

**Keywords:** Methyl methacrylate; Inhibitors; Gas chromatography; High performance liquid chromatography