

溶剂解吸气相色谱同时测定工作场所中甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯的方法研究

【论著】

Study on Method for Simultaneous Determination of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate in Air of Workplace by Gas Chromatography with Dissolvent Desorption

祝海珍

ZHU Hai-zhen

摘要 目的 建立工作场所空气中甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯气相色谱直接测定的方法。方法 采用活性炭管吸附空气中甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯,二硫化碳解吸后进气相色谱(FD)测定。结果 甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯的保留时间分别为 0.544、1.143 min;线性范围分别为 1~300、0.5~250 μg/ml;回归方程分别为 $Y = 4.533 + 9.189X$ 、 $Y = 7.788 + 12.244X$;相关系数(r)分别为 0.9995、0.9996;检出限分别为 0.2、0.1 μg/ml;最低检出浓度分别为 0.13、0.07 mg/m³(采样体积 1.5 L 计);平均解吸效率分别为 96.26%、96.21%;样品在室温下至少可保存 15 d。结论 该方法适合工作场所空气中甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯气相色谱同时测定。

关键词 甲基丙烯酸甲酯;丙烯酸正丁酯;气相色谱;活性炭管

中国图书资料分类号:R115

文献标识码:B

文章编号:1004-1257(2009)23-2484-03

Subject Study on Method for Simultaneous Determination of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate in Air of Workplace by Gas Chromatography with Dissolvent Desorption

Authors ZHU Hai-zhen (Jiangsu Province Academy of Safety Science and Technology, Jiangsu, 210042, China)

Abstract [Objective] To establish a method for the direct determination of methyl methacrylate and butyl acrylate in the air of workplace by gas chromatography. [Methods] Methyl methacrylate and butyl acrylate in the air of workplace were collected with activated charcoal tube, then analyzed by GC (FD) after being desorbed with carbon disulfide. [Results] Retention time of methyl methacrylate and butyl acrylate were 0.544 min and 1.143 min. The linearity ranges were 1~300 μg/ml and 0.5~250 μg/ml. The regression formula were $Y = 4.533 + 9.189X$ and $Y = 7.788 + 12.244X$. The coefficient r values were 0.9995 and 0.9996. The limits of detection were 0.2 μg/ml and 0.1 μg/ml. The minimum detectable concentration was 0.13 mg/m³ and 0.07 mg/m³, respectively (sample volume 1.5 L). The average desorption efficiency were 96.26% and 96.21%. Samples could at least store 15 days at ambient temperature. [Conclusion] The method is suitable for determining methyl methacrylate and butyl acrylate in the air of workplace simultaneously.

Key words Methyl methacrylate; Butyl acrylate; Gas chromatograph; Activated charcoal tube

2009年,我们在南京某一胶粘剂企业生产过程中发现同时存在甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯等化学性职业病危害因素,需要对这些物质同时进行浓度检测。这2种物质分别进行测定的方法较多,并且都已经有相应的国标检测方法,但国标方法对这2种化学物质进行检测之间存在一些差异。我们经反复试验,采用溶剂解吸型活性炭管吸附工作场所空气中甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯,用二硫化碳解吸,经填充柱气相色谱(FD)直接分离测定,应用于工作场所空气中甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯的同时测定,结果令人满意。

1 材料与方法

1.1 仪器 美国安捷伦 6890型气相色谱仪,氢火焰

作者简介:祝海珍,女,工程师,主要从事职业卫生检测检验工作。

作者单位:江苏省安全生产科学研究院评价事务所检验检测中心,210042

离子化检测器(FD),Agilent工作站;空气采样器(流量 0~1 L/min);溶剂解吸型,内装 100 mg/50 mg活性炭管;振荡器:5 ml具塞溶剂解吸管;微量注射器。

1.2 试剂 甲基丙烯酸甲酯(色谱纯);丙烯酸正丁酯(色谱纯);二硫化碳(分析纯);标准溶液:于 10 ml 容量瓶中,用微量注射器准确加入适量的甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯(在 20℃,1 μl 色谱纯甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯分别为 0.9360、0.890 mg),用二硫化碳稀释至刻度,配制成表 1 的标准溶液系列。

1.3 样品的采集、运输和保存

1.3.1 短时间采样 在采样现场用砂轮割开活性炭管两端封口(口径 2 mm),将采样管的一端垂直连接到采样器的进气口上,以 100 ml/min 流量采集 15 min 空气,采样后用塑料帽套紧管口,带回实验室。

1.3.2 长时间采样 在采样点,打开活性炭管两端,以 50 ml/min 流量采集 2~8 h 空气样品。

1.3.3 个体采样 在采样点,打开活性炭管两端,佩

戴在监测对象的前胸上部,进气口尽量接近呼吸带,以50 ml/min流量采集2~8 h空气样品。

1.4 实验方法

1.4.1 色谱条件 色谱柱:2 m ×3 mm,FFAP:Chromosorb WAW = 10 100;汽化室温度:200 ;柱温:110 ;检测器温度:180 ;载气(氮气)流量:50 ml/min。

1.4.2 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,各加入1.0 ml二硫化碳,塞紧管塞,振摇1 min,解吸30 min。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。

1.4.3 标准曲线 用二硫化碳稀释标准溶液成表1所列标准系列。

表 1 标准系列

	0	1	2	3	4
甲基丙烯酸甲酯(μg/ml)	0	30	60	120	240
丙烯酸正丁酯(μg/ml)	0	7.5	15	30	60

1.4.4 对照试验 将活性炭管带至采样地点,除不连接采样器采集空气样品外,其余操作同样品,作为样品的空白对照。

1.4.5 样品测定 用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照的解吸液;测得的样品峰高或峰面积值减去各自对照峰高或峰面积值后,由标准曲线得甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯的浓度(μg/ml)。

1.4.6 计算

1.4.6.1 按式(1)将采样体积换算成标准采样体积(采样点温度5~35 ,大气压98.9~103.4 kPa时,不需作体积校正):

$$V_0 = V \times \frac{293}{273 + t} \times \frac{P}{101.3} \quad (1)$$

式中: V_0 —标准采样体积,L; V —采样体积,L; t —采样点的温度, ; P —采样点的大气压,kPa。

1.4.6.2 按式(2)计算空气中甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯的浓度:

$$c = \frac{(C_1 + C_2)v}{V_0 D} \quad (2)$$

式中: c —甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯的浓度,mg/m³; C_1 、 C_2 —测得前后段解吸液中甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯的浓度,mg/ml;当 C_1/C_2 大于5%时,则活性炭管穿透,需要调整采样量; v —解吸液的体积,ml; V_0 —标准采样体积,L; D —解吸效率, %。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件选择

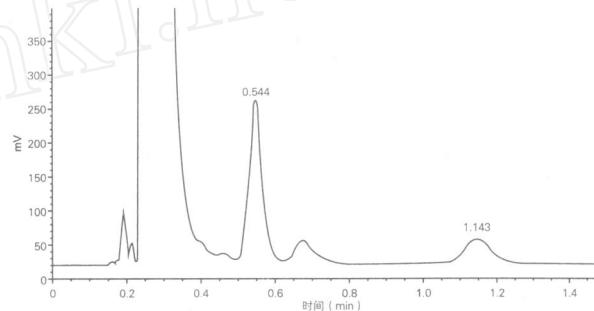
2.1.1 柱温的选择 柱箱温度在110 时,甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯的两者峰面积最大,并且能有效的分离。因此,本实验选择110 作为柱温。

2.1.2 载气流量 50.0 ml/min是比较理想的载气流量。

2.1.3 其他条件的选择 经实验,汽化室温度为200 ,检测室温度为180 时能取得较好的效果。

2.2 线性范围及回归方程 甲基丙烯酸甲酯为1~300 μg/ml,丙烯酸正丁酯0.5~250 μg/ml;相关系数(r)分别为0.9995,0.9996。峰面积相对于浓度作标准曲线,回归方程分别为 $Y = 4.533 + 9.189X$, $Y = 7.788 + 12.244X$ 。

2.3 标准色谱图 见图1。



0.544 min甲基丙烯酸甲酯(60 μg/ml);

1.143 min丙烯酸正丁酯(15 μg/ml)。

图 1 甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯混合溶液的气相色谱图

2.4 精密度和准确度 分别取甲基丙烯酸甲酯线性范围内的60、120、240 μg/ml低、中、高3个浓度,丙烯酸正丁酯线性范围内的15、30、60 μg/ml低、中、高3个浓度在1~3 d内进行6次重复测定,甲基丙烯酸甲酯相对标准偏差(RS)分别为7.93%、6.28%、3.96%;丙烯酸正丁酯相对标准偏差(RS)分别为5.62%、6.34%、3.61%。

在现场样品中,分别加入甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯高、中、低3个浓度的标准溶液,然后测定样品溶液和加标溶液,各测定6次,由平均值计算加标回收率,从表2中可以看出,平均回收率(%)均大于95%,相对标准偏差(RS)均小于10%。

2.5 检出限及最低检出浓度 以仪器3倍信噪比计算甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯检出限分别为0.2、0.1 μg/ml,若采集1.5 L空气样品,则甲基丙烯酸甲

酯、丙烯酸正丁酯最低检出浓度分别为 0.13、0.07 mg/m³。

表 2 加标回收率试验 (n=6)

样品	成分	本底值 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	加入量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	测定均值 ($\bar{x} \pm s, \mu\text{g}/\text{ml}$)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1 - 1	甲基丙烯酸甲酯	25.63	60	83.26 ± 4.46	96.05	5.36
1 - 2	甲基丙烯酸甲酯	24.69	120	142.65 ± 7.62	98.30	5.34
1 - 3	甲基丙烯酸甲酯	28.03	240	265.35 ± 11.97	98.88	4.51
2 - 1	丙烯酸正丁酯	10.23	15	24.61 ± 1.56	95.87	6.32
2 - 2	丙烯酸正丁酯	9.87	30	39.26 ± 1.99	97.97	5.08
2 - 3	丙烯酸正丁酯	10.65	60	68.64 ± 3.34	96.65	4.86

2.6 解吸效率试验 取 18支活性炭管,分为 3组,每组 6支,各组同时分别用微量注射器向活性炭管中加入 60、120和 240 μg 甲基丙烯酸甲酯标准和 15、30和 60 μg 丙烯酸正丁酯标准,立即将管的两端套上塑料帽,放置过夜,解吸并测定每支管的吸附量,同时做 3个空白,计算解吸效率,结果见表 3,从表中可以看出甲基丙烯酸甲酯 3种浓度的平均解吸效率分别为 94.70%、96.06% 和 98.01%,总平均解吸效率为 96.26%;丙烯酸正丁酯 3种浓度的平均解吸效率分别为 95.53%、95.37% 和 97.73%,总平均解吸效率为 96.21%,符合作业场所有害物质检验方法研究规范要求。

2.7 稳定性试验 取 30支活性炭管,分为 3组,每组 6支,同时加入甲基丙烯酸甲酯标准 120 μg 和丙烯酸正丁酯标准 30 μg ,立即将管的两端套上塑料帽在室温下存放,分别于第 1、3、5、7、15 天进行测定,计算下降率,结果表明,样品保存 15 d 时,组分含量下降率 <

10%,说明样品在室温下至少可稳定保存 15 d。

2.8 干扰试验 现场空气中可能干扰的共存化合物有丙烯酸、丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸。模拟现场配制 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的丙烯酸、丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸混合标准溶液,在本试验条件下进行测定,化合物之间能较好分离,不相互干扰。

表 3 甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯解吸效率试验 (n=6)

样品	成分	加入量 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	测定均值 ($\bar{x} \pm s, \mu\text{g}/\text{ml}$)	解吸效率 (%)	RSD (%)
1 - 1	甲基丙烯酸甲酯	60	56.82 ± 2.26	94.70	3.98
1 - 2	甲基丙烯酸甲酯	120	115.27 ± 5.36	96.06	4.65
1 - 3	甲基丙烯酸甲酯	240	235.22 ± 8.37	98.01	3.56
2 - 1	丙烯酸正丁酯	15	14.33 ± 0.58	95.53	4.03
2 - 2	丙烯酸正丁酯	30	28.61 ± 1.45	95.37	5.06
2 - 3	丙烯酸正丁酯	60	58.64 ± 2.84	97.73	4.85

3 小结

采用活性炭管采样,溶剂解吸后用气相色谱法同时测定甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯,方法简单,重现性好,精密度高;解吸效率、稳定性试验等方法学参数均满足职业卫生检测要求,适用工作场所空气中甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯的测定。

4 参考文献

- [1] GBZ/T 160.64 - 2004. 工作场所空气有毒物质测定不饱和脂肪族化合物。

(收稿:2009-06-12)

(本文编辑:方弘)

科技论文中“一”和“1”的使用

按《国际出版物上数字用法的规定》,“定型的词、词组、成语、惯用语、缩略语或具有修饰色彩的词语作为语素的词,必须使用汉字,如:“一律”、“一方面”、“一气呵成”等。还有下列情况下也应使用汉字:“一”后为名词时不用“1”。例如:“看一眼”、“作一分析”、“这一事故很严重”等。

“一”之前为指示代词“每”、“某”等时不用“1”。例如:“每一个人”、“抽出某一个样品进行检验”等。

“一”在表示相同意义的形容词“同”之后不用“1”。例如:“在同一时期内”、“同一作者”等。

“一”与量词组或数量词作定语或泛指中不用“1”。例如:“这是一种新方法”、“这是一个值得重视的问题”。这里的“一种”和“一个”相当于英文中的不定冠词 a, an, 只是泛指而无计数或计量意义。

那么什么时候用“1”,可以这样判定:若换用“一”以外的任何数字也合情合理则可用“1”,否则仍用“一”。例如“我们一天忙到黑”,说成“我们三天忙到黑”则不合情理,因此只能写为“一天”;“我们整整忙了一天”,说成“我们整整忙了五天”也合情理,因此写为“我们整整忙了 1 天”。

本刊编辑部