

## · 监测与检验 ·

# 工作场所空气中甲基丙烯酸甲酯溶剂解吸 气相色谱测定方法研究

Study on the determination of methyl methacrylate in air of workplace using  
solvent desorption gas chromatography

赵玉静<sup>1</sup>, 徐志洪<sup>2</sup>

ZHAO Yujing, XU Zhihong

(1 沈阳市第九人民医院, 辽宁 沈阳 110024 2 沈阳市疾病预防控制中心, 辽宁 沈阳 110031)

**摘要:** 采用气相色谱法, 以活性炭管采集, 乙醚:二硫化碳 (V:V=1:1) 溶液解吸, 5% PEG-6000柱分离, 氢焰离子化检测器检测, 8 h与短时间的固体吸附剂采样等技术测定空气中甲基丙烯酸甲酯浓度。本法检出限为  $5.0 \times 10^{-3} \mu\text{g}$  最低检出浓度  $2.5 \text{ mg/m}^3$ ,  $0.0 \sim 3.200 \mu\text{g/m}^3$  内呈线性关系, 精密度在  $4.8\% \sim 7.2\%$ , 解吸效率为  $97.7\%$ , 采样效率  $> 90.0\%$ , 穿透容量为  $6.1 \text{ mg}$  ( $100 \text{ mg}$  活性炭), 样品在室温下可保存 7 d 冰箱中可保存 14 d 共存物不干扰测定。该方法简便、材料易得、灵敏度高、线性宽, 具有快速、准确、便于携带和传递等优点。

**关键词:** 甲基丙烯酸甲酯; 气相色谱; 溶剂解吸

中图分类号: R134.4 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2010)02-0152-03

甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 别名异丁烯酸甲酯、牙托水, 为无色、易挥发、易燃并具有强辣味的液体。目前, 我国甲基丙烯酸甲酯的卫生标准 PC-TWA为  $100 \text{ mg/m}^3$ , PC-STEL为  $200 \text{ mg/m}^3$ , 与其相对应的检验方法是注射器采集、直接进样的气相色谱法, 根据国家标准方法科研协作组的要求, 对部分直接进样与化学法的检验方法进行修订。在参考有关资料<sup>[1-4]</sup>的基础上, 对工作场所空气中甲基丙烯酸甲酯溶剂解吸气相色谱测定方法进行研究, 报告如下。

## 1 实验方法

### 1.1 原理

空气中甲基丙烯酸甲酯用活性炭采集, 乙醚:二硫化碳 (1:1) 溶液解吸, 经 5% PEG-6000柱分离后, 用氢焰离子化检测器检测, 以保留时间定性, 峰高定量。

### 1.2 仪器

微量注射器:  $1, 5, 10, 100 \mu\text{l}$  GH-1型活性炭管, 市售 (江苏通州金南玻仪五金厂); TWA-300低流量空气采样器 (江苏建湖电子仪器仪表厂); GC-9A气相色谱仪、氢焰离子化检测器、Easy3000色谱工作站; 色谱柱  $2 \text{ m} \times 3.2 \text{ mm}$  玻璃填充柱, 5% PEG-6000 柱温  $90^\circ\text{C}$ , 汽化室温度  $150^\circ\text{C}$ , 检测室温度  $150^\circ\text{C}$ , 载气 (氮气) 流量  $60 \text{ ml/min}$  氢气流量

$0.6 \text{ kg/cm}^2$ , 空气流量  $0.4 \text{ kg/cm}^2$ 。

### 1.3 试剂

实验用水为去离子水, 甲基丙烯酸甲酯 (分析纯)、乙醚、二硫化碳重蒸馏, 色谱检查无干扰峰, PEG-6000色谱固定液, Chromosorb AW, DMCS色谱担体 60-80目。

### 1.4 采样

短时间采样: 打开活性炭管两端,  $50 \text{ ml}$  端连接采样, 以  $200 \text{ ml/min}$  流量采集  $15 \text{ min}$  空气样品。长时间采样: 以  $100 \text{ ml/min}$  流量采集  $2 \sim 8 \text{ h}$  空气样品。个体采样: 将活性炭管佩戴在采样对象的前胸上部, 尽量接近呼吸带, 以  $100 \text{ ml/min}$  流量采集  $2 \sim 8 \text{ h}$  空气样品。采样后, 立即封闭活性炭管两端, 置清洁容器, 样品室温下 ( $25 \sim 35^\circ\text{C}$ ) 可保存 7 d 冰箱中保存 14 d

### 1.5 分析步骤

1.5.1 对照实验 将带到现场但未采样的活性炭管与样品同时分析, 作为空白对照。

1.5.2 样品处理 将前后两段的活性炭分别倒入具塞试管中, 各加入  $1 \text{ ml}$  50% 乙醚:二硫化碳溶液, 塞紧管塞, 解吸  $30 \text{ min}$  其间不断振荡, 取上清液  $1 \mu\text{l}$  进样。

1.5.3 标准曲线的绘制 于  $25 \text{ ml}$  容量瓶中加入少量 50% 乙醚:二硫化碳溶液称量, 加入适量的甲基丙烯酸甲酯 ( $20^\circ\text{C}$  时  $1 \mu\text{l}$  甲基丙烯酸甲酯的质量为  $0.943 \text{ mg}$ ), 准确称量, 用 50% 乙醚:二硫化碳溶液稀释至刻度, 配成一定浓度的贮备液。临用前, 用 50% 乙醚:二硫化碳溶液稀释成  $0.0, 50.0, 100.0, 200.0, 400.0, 800.0 \text{ mg/ml}$  的应用液, 将仪器调至最佳状态, 取  $1 \mu\text{l}$  应用液进样, 每种浓度重复测定 3 次, 取其峰高平均值, 以甲基丙烯酸甲酯的含量 ( $\mu\text{g}$ ) 与峰高 ( $\mu\text{V}$ ) 求其回归方程。

1.5.4 样品测定 在测定标准系列的同样条件下, 分别取  $1 \mu\text{l}$  样品进样, 用保留时间定性, 峰高定量。样品峰高减去空白对照峰高后, 由回归方程求得甲基丙烯酸甲酯的含量。

### 1.6 计算

$$X = \frac{(c_1 + c_2)}{V_0 D} \times 100\%$$

式中: X—空气中甲基丙烯酸甲酯的质量浓度,  $\text{mg/m}^3$

$c_1, c_2$ —分别为所取前后段解吸液中甲基丙烯酸甲酯的含量,  $\mu\text{g}$

收稿日期: 2010-01-15 修回日期: 2010-02-24

作者简介: 赵玉静 (1964—), 女, 副主任检验师。

$V_0$ ——标准采样体积, L

D——解吸效率, %

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱柱的选择

2.1.1 甲基丙烯酸甲酯分离实验 经过筛选, 比较了常用有机物分离的聚乙二醇-20 m、聚乙二醇-6000、OV-17、SE-30、FFAP、阿匹松 L6种色谱柱以及 FFAP毛细管柱。根据分离情况、峰高以及实际应用, 选择 5% PEG-6000+ Chromosorb AW, DCMS60-80目为实验用色谱柱。该柱具有灵敏度高、线性宽、快速、材料易得等优点。

2.1.2 最佳色谱条件选择 利用正交试验方法对柱温 80℃、90℃、100℃, 氮气流量 40、60、80 ml/min, 氢气 0.4、0.6、0.8 kg/cm<sup>2</sup>, 空气 0.4、0.6、0.8 kg/cm<sup>2</sup>, 进行色谱条件的选择, 找出了最佳色谱条件为柱温 90℃, N<sub>2</sub> 60 ml/min, H<sub>2</sub> 0.6 kg/cm<sup>2</sup>, 空气 0.4 kg/cm<sup>2</sup>。

### 2.2 方法检出限与线性范围

在最佳色谱条件下, 对 0.0、50、100、200、400、800 μg/ml 6种浓度进行连续实验, 以峰高对浓度绘制标准曲线并回归分析, 6次标准曲线  $r=0.9995$ ,  $Y=128.4+8.7x$ , 线性范围 0.0~3200 μg/ml; 对 0.0、50、100、200、400、800 μg/ml 6种浓度进行 6次连续实验, 呈线性关系,  $r=0.996$ ,  $Y=17.0+9.17x$ , 检出限以 3倍噪音计为  $5.0 \times 10^{-3}$  μg (液体进样 1 μl), 最低检出浓度 2.5 mg/m<sup>3</sup> (采样 2 L空气)。

### 2.3 精密度实验

用微量注射器分别取 0.25、1.0、2.0 μl 的标准贮备液加于活性炭中, 放置过夜。次日用 1 ml 解吸剂洗脱, 浓度为 53.05、212.2、424.4 μg/ml, 每个浓度重复 6次, 计算峰高平均值、标准差及变异系数 (RSD), 6种浓度的相对标准偏差在 4.8%~7.2%之间。

### 2.4 方法的准确度实验

以加标回收率表示, 用精密度的实验方法制备加标活性炭解吸测定。将测定值与同浓度标准溶液测定值比较, 计算回收率。解吸效率与加标回收率相同。取 212.2 mg/ml 标准贮备液 1 μl 于 6支 100 mg 活性炭管中, 放置 2 h, 加 1.0 ml 解吸剂, 解吸 30 min, 不时振摇, 进样 1.0 μl。

表 1 方法的准确度实验

编号	峰高 (μV)	测量值 (μg)	加标量 (μg)	回收率 (%)
1	1 957	223.9	212.2	105.5
2	1 807	206.7	212.2	97.4
3	1 897	217.0	212.2	102.3
4	1 757	201.0	212.2	94.7
5	1 702	194.7	212.2	91.8
6	1 715	196.2	212.2	92.5

注: 峰高均值 1 806 μV,  $\bar{x}=102.5$ , RSD=5.8, 平均回收率 97.4%。

### 2.5 固体吸附剂与解吸剂的选择

在初步筛选后, 选择了活性炭为固体吸附剂, 采集作业场所空气中甲基丙烯酸甲酯。选用正己烷、二硫化碳、苯、丙酮、乙酸乙酯、甲醇及它们与二硫化碳不同的比例解吸效率均达到 90% 以上, 又经乙醚与二硫化碳 (V:V) = 1:1 或

1:5 比例进行实验, 1:1 的解吸效率为 93%~99%, 1:5 的解吸效率为 78.7%, 所以选用乙醚+二硫化碳 (V:V) = 1:1 为解吸剂。

### 2.6 解吸效率实验

分别取 212.2 mg/ml 的标准溶液 0.5、1.0、2.0 μl 至 100 mg 活性炭管中 (质量浓度为 106.1、212.2、424.4 μg/ml), 放置过夜, 次日将活性炭倒入 5 ml 具塞比色管中, 加入 1.0 ml 乙醚+二硫化碳 (V:V=1:1), 溶解解吸 30 min, 其间不时振摇, 进样 1.0 μl, 106.1、212.2、424.4 μg/ml 的解吸效率分别为 98.8%、98.9%、95.5%, 平均解吸效率为 97.7%。

### 2.7 采样效率与穿透容量实验

在 0.84 m<sup>3</sup> 中毒柜内配制实验用气, 经色谱定量后进行采样, 以 0.2 L/min 流量采集不同体积, 由表 2 可见, 在低浓度下, 采样效率为 100%; 在高浓度下可达 90%, 100 mg 活性炭的穿透量为 6.1 mg。

表 2 采样效率与穿透容量实验

次数	温度 (°C)	相对湿度 (%)	甲基丙烯酸甲酯含量 (μg)		采样效率 (%)
			前段	后段	
1	25	80	85.11	未检出	100
2	25	80	150.3	未检出	100
3	26	86	249.6	未检出	100
4	26	86	1 052.4	未检出	100
5	26	86	1 463.1	未检出	100
6	26	93	2 000.6	84.9	96.20
7	30	93	2 208.3	85.1	95.10
8	30	93	56 31.4	116.4	90.9
9	30	85	6 129.7	306.5	90.2

### 2.8 干扰实验

生产甲基丙烯酸甲酯过程中可能产生的共存物有丙酸、丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、甲酸等, 用其分析纯的试剂进样未见干扰甲基丙烯酸甲酯的测定。

### 2.9 稳定性实验

取 72 支活性炭管, 分别加入 840.2 μg/ml 甲基丙烯酸甲酯标准溶液 1 μl 密封, 立即分析 6 支, 其余在室温或冰箱中保存, 分别在 1、3、5、7、14 d 每日取 6 支进行分析, 同时作空白对照, 结果见表 3。

表 3 甲基丙烯酸甲酯于室温或冰箱中的稳定性实验 (n=6)

放置时间 (d)	加入量 (μg)	室温		冰箱	
		测定量 (μg)	平均回收率 (%)	测定量 (μg)	平均回收率 (%)
立即	840.2	840.2	100	840.2	100
1	840.2	822.8	97.9	838.9	99.8
3	840.2	813.3	96.8	833.5	99.2
5	840.2	782.2	93.1	820.9	97.7
7	840.2	758.7	90.3	807.4	96.1
14	840.2	718.4	85.5	783.1	93.2

由表 3 可见, 甲基丙烯酸甲酯在室温下 (23~28℃) 可稳定 7 d, 在冰箱中保存 14 d, 为样品采集后的传递和分析提供了充足的时间。

### 3 现场测定

选择某电梯厂钣金车间, 用 8 支活性炭管采集空气中甲

基丙烯酸甲酯,将活性炭管两端的封口打开,以 50 mL/min 活性炭段端连接采样器,以 0.1 L/min 的流量,采集 30 min 用橡皮帽封口,带回实验室进行分析。测定结果见表 4

表 4 某车间甲基丙烯酸甲酯测定结果

测定地点	峰高 ( $\mu V$ )	含量 (mg)	采样体积 (L)	浓度 ( $mg/m^3$ )
钣金车间粘和工序	2 081	0.393 4	3.0	134.2
	2 521	0.476 6	3.0	162.6
	3 577	0.676 7	3.0	230.9
	3 028	0.572 5	3.0	195.2
钣金车间桥壁工序	2 742	0.514 8	3.0	175.6
	1 508	0.285 1	3.0	97.3
	6 028	1.139 7	3.0	388.8
	5 878	1.111 3	3.0	379.2

由表 4 可见,用活性炭管采集空气中甲基丙烯酸甲酯,用乙醚加二硫化碳 ( $V:V=1:1$ ) 作解吸剂,可以用于测定空气中甲基丙烯酸甲酯。

#### 参考文献:

- [1] 徐志洪. 作业场所空气中甲酸甲酯溶剂解吸气相色谱测定方法的研究 [J]. 中国工业医学杂志, 2004 17 (2): 117.
- [2] 徐志洪. 作业场所空气中甲酸乙酯溶剂解吸气相色谱测定方法的研究 [J]. 中国工业医学杂志, 2005 16 (2): 115-116.
- [3] 中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所. 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 221-222.
- [4] 顾海东, 冯亿. 设施验收中甲基丙烯酸甲酯的采集和气相色谱测定 [J]. 环境污染与防治, 1999 21 (2): 45-46.

## 频繁进出高原对粉尘作业人员肺通气量的影响

吴锐, 沈国平

(青海省疾病预防控制中心职业卫生与公共卫生所, 青海 西宁 810007)

为了解粉尘作业人员短时间内反复进出海拔 3 700 m 高原后肺通气量的变化,我们对位于海拔 3 700 m 处某矿业公司粉尘作业人员进行了肺功能检查,结果如下。

### 1 对象

选取位于我省 3 700 m 处某矿业公司粉尘作业人员 332 人,其中男 258 人,年龄 20~55 岁,平均 34.3 岁;女 74 人,年龄 21~46 岁,平均 32.1 岁。在工龄 0.7~38 年。剔除有较严重的心血管疾病和肺部疾患者。

### 2 方法

肺功能测定采用经校准的日本 Auospiro AS500 型便携式肺功能测定仪,由经验丰富的专业技术人员操作。每位受检者采取立位,至少做 3 次曲线合格的用力肺活量测定,2 次测定误差 < 5%。分析指标包括用力肺活量 (FVC)、第一秒用力呼出量 ( $FEV_{1.0}$ ) 和第一秒用力呼出量占用力肺活量比值 ( $FEV_{1.0}\%$ )。结果判定, FVC 测定值小于正常预计值 80% 及  $FEV_{1.0}$ 、 $FEV_{1.0}\%$  小于正常预计值 70% 为异常<sup>[1]</sup>。肺功能损伤程度的判定依据《职工工伤与职业病致残程度鉴定》(GB/T16180-1996) 关于肺功能损伤分级标准执行。检查结果消除工人年龄、身高、体重、性别等因素的影响。

肺通气量结果分析采用  $t$  检验,异常结果分析采用  $\chi^2$  检验。

### 3 结果

3.1 经统计学分析,工人的 FVC 和  $FEV_{1.0}$  随在工龄的增加呈下降趋势,差异有统计学意义 ( $P < 0.05$ )。

3.2 在工龄  $\leq 5$  年工人肺通气量受年龄影响不明显。 $FEV_{1.0}$  异常除 11~年工龄组外,其余各组随工龄的增加呈上升趋势; FVC 异常检出率在各工龄组间差异无统计学意义 ( $P > 0.05$ )。各组限制性通气障碍的检出率明显高于阻塞性和混合型 ( $P < 0.05$ )。

### 4 讨论

进入高原后,由于低氧、低气压的影响,机体各组织系统均产生一系列的应激反应,呼吸加深加快,肺通气量增大。另外,在高原低氧环境下,从事粉尘作业可使粉尘沉积在肺部的几率增加<sup>[2]</sup>。本次调查结果显示,作业工人的 FVC、 $FEV_{1.0}$  和  $FEV_{1.0}\%$  明显低于平原地区粉尘作业人员<sup>[3]</sup>,并随在工龄的增加呈下降趋势,这可能与高原低氧及职业性粉尘吸入双重因素影响有关。本次调查的各工龄组作业工人的 FVC、 $FEV_{1.0}$  和  $FEV_{1.0}\%$  高于王文明<sup>[4]</sup>报道的 3 400 m 处粉尘作业人员,同时肺通气量异常在  $\leq 5$  年工龄组受年龄影响不明显,可能是因为短期内机体频繁进出高原,反复受低氧刺激,提高了低氧耐受性的原因。

本次调查还显示,肺功能障碍以限制性为主,检出率 39.35%,明显高于阻塞性和混合型。当机体较长时间暴露于低氧环境中并从事粉尘作业,一方面由于低氧影响,肺部毛细血管扩张充血,通透性增加,肺泡隔增宽;另一方面不能完全排出进入机体的粉尘,一部分被巨噬细胞吞噬滞留在呼吸性支气管及肺泡内,引起呼吸性支气管和肺泡狭窄,使机体出现通气功能障碍。

该矿 10 年以上工龄组工人轮休时间长于其他工龄组,有较宽裕的时间在平原或低海拔地区恢复和休养,这可能是 11~年工龄组肺通气异常检出率与低工龄组无显著差异的原因。可见,适当延长高原粉尘作业人员在平原或低海拔地区的轮休时间,有利于高原粉尘作业人员低氧损伤的恢复。

#### 参考文献:

- [1] 何凤生. 中华职业医学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1999 833-834.
- [2] 张彦博, 汪源, 刘学良. 人与高原 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1996 329.
- [3] 袁建国, 纪富民, 毛海泉. 金属粉尘对男性作业工人呼吸系统影响的调查 [J]. 工业卫生与职业病, 2007 33 (3): 157-159.
- [4] 王文明, 马少元, 校广录. 不同海拔粉尘作业人群肺功能改变的对照研究 [J]. 现代预防医学, 2008 33 (12): 2226-2227.