

气相色谱法测定水中丙烯腈

杨剑波, 章雪明, 张琰, 黄芳 (苏州市农产品质量安全监测中心, 江苏苏州 215128)

摘要 [目的]建立水中丙烯腈的气相色谱测定方法。[方法]采用小体积直接进样,用DB-FFAP毛细管柱程序升温分离,氢火焰离子化检测器检测,以保留时间定性,外标法定量。[结果]该方法相对标准偏差低于5.0%,加标回收率为95.7%~101.0%,标准曲线相关系数大于0.999,检出限为0.03 mg/L。[结论]该方法适用于地表水中丙烯腈的测定。

关键词 气相色谱;毛细管柱;丙烯腈

中图分类号 S181 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)34-0080-02

Determination of Acrylonitrile in Water with Gas Chromatography

YANG Jian-bo, ZHANG Xue-ming, ZHANG Yan et al (Suzhou Agricultural Products Safety and Quality Inspection Center, Suzhou, Jiangsu 215128)

Abstract [Objective] A gas chromatographic method was developed for the determination of acrylonitrile in water samples. [Method] Acrylonitrile was separated through DB-FFAP capillary column and determined by GC-FID. Retention time of the peak was used for qualitative analysis, while external standard method was used for quantitative analysis. [Result] The results indicated the relative standard deviation was less than 5.00%, and the average recovery was 95.7-101.0%. The correlation coefficient of the standard curve was more than 0.999, and the method detection limit was 0.03 mg/L. [Conclusion] This method can be used for the determination of acrylonitrile in water samples.

Key words Gas chromatography; Capillary column; Acrylonitrile

丙烯腈是一种无色、有辛辣气味的液体,是合成纤维、合成橡胶、塑料的基本原料,在有机合成工业和人们经济生活中用途广泛^[1]。丙烯腈毒性极强,可通过蒸汽吸入、皮肤接触等方式引发中毒^[2-3],作为一种高毒性危险品,已被国家列入优先控制的污染物^[4-5]。在我国地表水环境质量标准^[6]饮用水源地特定项目中包含对乙醛、丙烯醛和丙烯腈的控制标准,《渔业水质标准》^[7]也规定了丙烯腈的限量值。现行国家标准中,水中丙烯腈的测定方法主要为直接进样填充柱气相色谱法^[8-9]。填充柱气相色谱法分析时间短,但进样量大,分离能力低于毛细管柱气相色谱法。笔者在国标的基础上,用毛细管柱代替填充柱,采用小体积直接进样测定水中丙烯腈,旨在为建立新的检测标准提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料 载气:高纯氮(99.999%);燃气:纯氢(99.999%);助燃气:无油压缩空气,经装有0.5 nm分子筛的净化管净化;丙烯腈标准溶液(中国计量科学研究院, BW3436)。Agilent 7890A型气相色谱仪,配备氢火焰离子化检测器(FID检测器),美国安捷伦公司;DB-FFAP毛细管柱(长度30 m,直径0.32 mm,膜厚0.5 μm);10 μL微量注射器。

1.2 色谱分析条件 采用不分流进样,进样口温度200℃,氢气的载气流量为30 mL/min,空气300 mL/min,氮气25 mL/min,检测器温度300℃。程序升温的过程为初始温度45℃,保持3 min,以10℃/min的速度上升至100℃,保持1.5 min。进样采用小体积进样,进样量0.5 μL。

1.3 标准曲线绘制 分别吸取0.02、0.05、0.10、0.30、0.50、

1.00 mL浓度为100 mg/L的中间液至10 mL容量瓶中,用去离子水稀释定容,配制成浓度为0.2、0.5、1.0、3.0、10.0 mg/L的标准溶液。在上述色谱条件下,用FID检测器对标准系列溶液进行色谱测定,以峰高对标准浓度绘制标准曲线。

1.4 样品测定 水样装入磨口塞玻璃瓶中,回到实验室后对洁净的水样直接进行色谱测定,浑浊的水样需过滤后再进行测定。采集的水样需及时分析,如不能立即测定需于4℃保存。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的选择 丙烯腈能够与水互溶,不适宜用溶剂萃取的方法来提取目标物^[10],因此采用直接进样的方法进行分析。由于丙烯腈的极性较强,沸点较低,因此选用极性较强的色谱柱DB-FFAP。直接进样时水作为溶剂,通过计算膨胀体积,采用小体积进样,进样量为0.5 μL。程序升温中柱温最终停留在100℃,检测器和进样口的温度较高,使水能够全部气化通过色谱柱,从而减少对色谱柱的损害。通过对温度、流速等因素的优化选择,采用“1.2”中的方法进行分析可得到较为理想的分离效果。丙烯腈的色谱见图1。

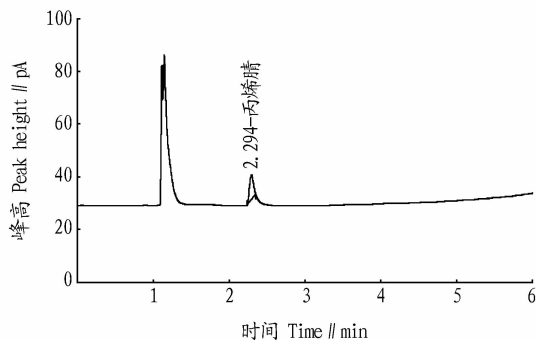


图1 丙烯腈的气相色谱

Fig.1 The chromatogram of acrylonitrile

作者简介 杨剑波(1984-),女,云南大理人,农艺师,博士,从事农产品和农业环境检测研究。

收稿日期 2016-11-07

2.2 标准曲线 分别吸取一定浓度的丙烯腈中间液,用去离子水配制成系列标准工作溶液,浓度依次为 0.2、0.5、1.0、3.0、10.0 mg/L。配制好的标准溶液在上述色谱分析条件下直接进样,测定结果以峰高作为纵坐标,质量浓度作为横坐标绘制标准曲线,得到回归方程 $y = 0.9328x + 0.0177$,相关系数 $r = 0.9995$ 。结果表明,丙烯腈的质量浓度与仪器响应值呈很好的线性关系,这与姜燕等^[10]的研究结果一致。

2.3 检出限 根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》^[11]的要求,对于空白试验中未检测出目标物质的,应按照样品分析的全部步骤对以浓度或含量为估计方法检出限值 2~5 倍的样品进行 n 次 ($n \geq 7$) 平行测定,通过计算 n 次平行测定的标准偏差来计算方法检出限,即 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \cdot S$ 。笔者采用浓度为 0.2 mg/L 的标准溶液进行了 7 次平行测定,得到丙烯腈的标准偏差 (S) 为 0.009 4,该方法的检出限为 0.03 mg/L。该检出限低于地表水环境质量和渔业水质的标准限值,能够达到环境监测的技术要求。

2.4 精密度和准确度 任意选用 1 个水样进行加标回收试验,在该水样中加入丙烯腈标准溶液,使样品中丙烯腈的浓度分别为 0.2、0.5 mg/L。将这 2 个不同浓度的样品分别进行 6 次平行测定,测定结果见表 1。由表 1 可知,平行样品的相对标准偏差均低于 5.000%,表明该方法具有较好的稳定性。从加标回收的试验结果来看,平均回收率为 95.7%~101.0%,表明该方法的准确度良好,能够满足检测需求。对比其他研究结果^[12],发现利用毛细管柱直接进样测定丙烯腈是一种可行的方法。

3 结论

该研究采用强极性色谱柱小体积直接进样具有操作简便、无有机溶剂损耗的优点。通过优化试验条件,运用 FID 检测器分析丙烯腈可得到较好的精密度和准确度,标准曲线的相关系数和方法检出限均能达到检测要求,表明该方法能够适用于地表水常规水样的测定。

表 1 精密度和加标回收率

Table 1 The precision and recovery rate

平行次数 Parallel times	精密度 Precision//mg/L	
	0.2 mg/L	0.5 mg/L
1	0.184	0.509
2	0.189	0.516
3	0.204	0.506
4	0.187	0.504
5	0.200	0.491
6	0.186	0.509
本底值 Background value//mg/L	ND	ND
平均值 Mean//mg/L	0.191	0.506
相对标准偏差 RSD//%	4.300	1.600
平均回收率 Average recovery//%	95.700	101.000

注:ND 表示未检出。

Note:ND stands for not detected.

参考文献

- [1] 龙加洪,谭霖,王燕,等.吹扫捕集-气相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈的方法研究[J].环境科学与管理,2013,38(2):128-132.
- [2] 郑锦辉,李津津.顶空气相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶[J].贵州师范大学学报(自然科学版),2016,34(3):85-88.
- [3] 吴银菊,龙加洪,许雄飞,等.水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈 3 种测定方法的对比[J].环境监测管理与技术,2013,25(2):50-53.
- [4] 胡小芳,曾东宝,巢猛.顶空气相色谱法测定水中丙烯腈的研究[J].环境研究与监测,2010,22(1):6-7.
- [5] 杜新丽.气相色谱法测定水中乙腈、丙烯腈[J].陕西环境,1997,4(3):18-20.
- [6] 中国环境科学研究院.地表水环境质量标准:GB 3838—2002[S].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [7] 渔业水质标准修订组.渔业水质标准:GB 11607—89[S].北京:中国标准出版社,1990.
- [8] 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所.生活饮用水标准检验方法 有机物指标:GB/T 5750.8—2006[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [9] 国家环境保护总局.水质 丙烯腈的测定 气相色谱法:HJ/T 73—2001[S].北京:中国环境科学出版社,2001.
- [10] 姜燕,冷俊,张益民.直接进样气相色谱法同时测定水中二甲亚砜、二甲砜、丙烯腈和环丁砜[J].环境科技,2013,26(5):52-54.
- [11] 环境保护部环境监测 分析方法标准制修订技术导则:HJ 168—2010[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [12] 徐立,刘正丹,曹美龄.氢火焰-气相色谱法测定水中乙腈和丙烯腈的应用[J].中国卫生检验杂志,2010,20(12):3530-3531.

(上接第 79 页)

- [9] 闵继胜,胡浩.中国农业生产温室气体排放量的测算[J].中国人口·资源与环境,2012,22(7):21-27.
- [10] 李苒.安徽省农业温室气体排放核算与特征分析[J].河南农业科学,2014,43(12):77-82.
- [11] 杨谨,鞠丽萍,陈彬.重庆市温室气体排放清单研究与核算[J].中国人口·资源与环境,2012,22(3):63-69.
- [12] 王明星.中国稻田甲烷排放[M].北京:科学出版社,2001:216-219.
- [13] 胡向东,王济民.中国畜禽温室气体排放量估算[J].农业工程学报,2010,26(10):247-252.
- [14] 焦燕,黄耀.影响农田氧化亚氮排放过程的土壤因素[J].气候与环境

研究,2003,18(14):457-466.

- [15] 于萍萍,张进忠,林存刚.农田土壤 N_2O 排放过程影响因素研究进展[J].环境与可持续发展,2006(5):20-22.
- [16] 黄耀.中国反刍温室气体排放、减排措施与对策[J].第四纪研究,2006,26(5):722-732.
- [17] 董红敏,林而达,杨其长.中国反刍动物甲烷排放量的初步估算及减缓技术[J].农村生态环境,1995,11(3):4-7.
- [18] 樊霞,董红敏,韩鲁佳,等.肉牛甲烷排放影响因素的试验研究[J].农业工程学报,2006,22(8):179-183.
- [19] 李晶,王明星,陈德章.水稻田甲烷的减排方法研究及评价[J].大气科学,1998,22(3):354-362.