

# 地表水中丙烯腈和丙烯醛的测定

GCMS-119

**摘要：** 本文采用吹扫捕集仪与气相色谱质谱仪联用，建立了测定地表水中丙烯醛和丙烯腈含量的测定方法。在 4~400  $\mu\text{g/L}$  的范围内建立标准曲线，相关系数为 0.9999，平行 5 次测定峰面积的相对标准偏差小于 1.64%，加标回收率在 92.2% ~ 99.4% 之间，丙烯醛和丙烯腈的方法最低检出限分别为 0.06  $\mu\text{g/L}$  和 0.01  $\mu\text{g/L}$ ，可用于地表水中丙烯醛和丙烯腈含量的测定。

**关键词：** 吹扫捕集 - 气相色谱质谱联用仪 地表水 丙烯醛 丙烯腈

作为有机合成的重要原料，丙烯腈、丙烯醛被广泛应用于制造聚丙烯腈纤维（腈纶）、丁腈橡胶、ABS 树脂、AS 树脂、聚丙烯酰胺、丙烯酸酯类、乙二腈、抗水剂和粘胶剂等，同时对环境也造成一定程度的污染。丙烯腈的蒸气毒性极大，可抑制细胞呼吸酶。它可由皮肤吸收，并可能伴随着氰化物在组织中的形成。丙烯醛具有不饱和性，它比饱和醛的毒性和刺激性大得多。在 1 mg/L 的低浓度时，就可对呼吸道产生刺激。国家在《地表水环境质量标准》GB3838-2002 中规定集中式生活饮用水地表水特定项目标准限值中规定：丙烯腈、丙烯醛为 0.1 mg/L。

现行地表水中丙烯醛和丙烯腈的检测方法主要有直接进样法、顶空 - 气相色谱质谱联用法、吹扫捕集 - 气相色谱质谱法等。吹扫捕集法作为前处理方式，具有富集效率高，受基体干扰小，容易在线检测等优点。其原理是使吹扫气体连续通过样品将其中的挥发性组分吹出后在捕集阱中富集，再进行分析测定，这种方法提取效率高，而且被测物可以被浓缩，使方法灵敏度大大提高。

本文通过优化吹扫捕集仪及气相色谱质谱分析条件，建立了一种地表水中丙烯醛和丙烯腈的检测方法，该方法操作简单，灵敏度高，适用性强，适合于批量样品的分析。

## 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

气质联用仪：GCMS-QP2010 Ultra

吹扫捕集仪：Eclipse 4660, O.I 公司

### 1.2 分析条件

吹扫捕集参数：

捕集阱：Trap#10 (Tenax, silica gel, CMS)

样品体积：5 mL

样品温度：40  $^{\circ}\text{C}$

吹扫流量：40 mL/min

吹扫时间：20.00 min

解析预热温度：180  $^{\circ}\text{C}$

解析温度：190  $^{\circ}\text{C}$

解析时间：0.5 min

GCMS 参数：

色谱柱：Rtx-Wax, 60 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  1.0  $\mu\text{m}$

进样口温度：200  $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：40  $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_80  $^{\circ}\text{C}$  (5 min)  
\_20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_200  $^{\circ}\text{C}$  (5 min)

恒压方式：104.7 kPa

进样方式：分流进样 (10:1)

离子化方式：EI

离子源温度：230  $^{\circ}\text{C}$

接口温度：230  $^{\circ}\text{C}$

采集方式：SIM，具体离子见表 1

### 1.3 样品制备

取地表水水样，加满 40 mL 进样瓶，上机分析。

## 结果与讨论

### 2.1 丙烯醛和丙烯腈标准溶液总离子流图

丙烯醛、丙烯腈混合标准溶液总离子流图如图 1 所示。

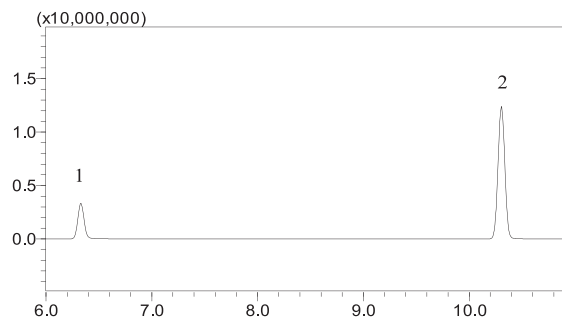


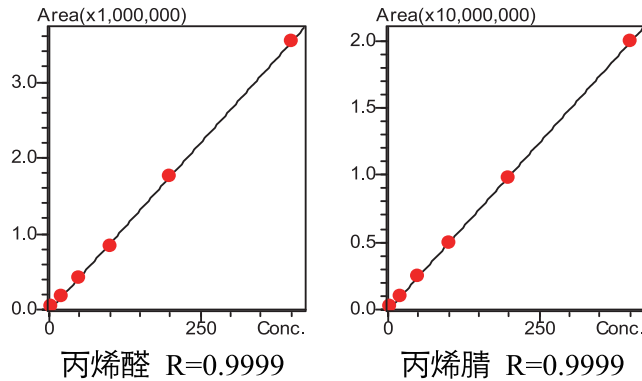
图 1 丙烯醛和丙烯腈标准溶液 (400  $\mu\text{g/L}$ ) 的总离子流图

表 1. 标准溶液保留时间和特征离子

| 序号 | 名称  | 保留时间 (min) | 定量离子 | 参考离子  |
|----|-----|------------|------|-------|
| 1  | 丙烯醛 | 6.330      | 56   | 27,26 |
| 2  | 丙烯腈 | 10.300     | 53   | 26,52 |

## 2.2 标准曲线

取丙烯醛、丙烯腈混合标准品溶液，配制浓度为 4、20、50、100、200、400  $\mu\text{g/L}$  的标准系列溶液。各组分标准曲线如下所示。



## 2.3 检出限

根据 4  $\mu\text{g/L}$  标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算）。各组分检出限见表 2。

表 2. 各组分检出限

| No. | 名称  | 检出限 ( $\mu\text{g/L}$ ) |
|-----|-----|-------------------------|
| 1   | 丙烯醛 | 0.06                    |
| 2   | 丙烯腈 | 0.01                    |

## 2.4 重现性测试

100  $\mu\text{g/L}$  丙烯醛、丙烯腈标准溶液重复进样 5 针，结果见表 3，结果表明重现性良好。

表 3. 面积重现性测试

| No. | 化合物名称 | 面积1     | 面积2     | 面积3     | 面积4     | 面积5     | RSD (%) |
|-----|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1   | 丙烯醛   | 886674  | 900516  | 901632  | 895457  | 883903  | 0.90    |
| 2   | 丙烯腈   | 4824016 | 4872038 | 4854327 | 4740580 | 4687492 | 1.64    |

## 2.5 回收率测试

将丙烯醛和丙烯腈混合标准溶液添加到地表水中，按照样品前处理方法制备，加标样品最终浓度分别为 4  $\mu\text{g/L}$  和 50  $\mu\text{g/L}$ 。每浓度加标样品分别平行制样 3 次。回收率结果见表 4。

表 4. 加标回收率

| No. | 名称  | 加标1平均回收率%<br>4 $\mu\text{g/L}$ | RSD%<br>(n=3) | 加标2平均回收率%<br>50 $\mu\text{g/L}$ | RSD%<br>(n=3) |
|-----|-----|--------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|
| 1   | 丙烯醛 | 92.2                           | 3.38          | 97.4                            | 4.33          |
| 2   | 丙烯腈 | 99.4                           | 0.45          | 97.3                            | 1.40          |

## 结论

采用岛津公司气质联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 结合吹扫捕集仪对地表水中的丙烯醛和丙烯腈进行分析，方法操作简单，在 4~400  $\mu\text{g/L}$  的范围内建立标准曲线，相关系数为 0.9999，平行 5 次测定峰面积的相对标准偏差小于 1.64%，加标回收率在 92.2% ~ 99.4% 之间，可以用于地表水中的丙烯醛和丙烯腈的检测。