

饮用水源水中丙烯醛测定方法改进

周泓, 万群, 黄卫, 莲花, 符哲

(岳阳市环境监测中心, 湖南 岳阳 414000)

摘 要: 对饮用水源水中丙烯醛的气相色谱标准测定方法作了改进, 由直接进样改为吹扫捕集进样, 由极性色谱柱改为中等极性色谱柱。方法在 $0.010\text{ mg/L} \sim 0.100\text{ mg/L}$ 范围内线性良好, 最低检出限和检测下限分别为 0.0005 mg/L 和 0.002 mg/L , 水样平行测定的 RSD 为 $2.8\% \sim 5.2\%$, 平均加标回收率为 $90.0\% \sim 100\%$, 各项技术参数与 EPA 8030A 方法接近。改进后的方法解决了直接进样检测下限高于标准, 以及纯丙烯醛标准物质不稳定、难于购买两大难题, 能满足饮用水源水的监测要求。

关键词: 丙烯醛; 吹扫捕集; 气相色谱法; 饮用水源水

中图分类号: O657.7⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2011)01-0061-03

Improvement of Detecting Method for Acrolein in Drinking Water Sources

ZHOU Hong, WAN Qun, HUANG Wei, LIAN Hua, FU Zhe

(Environmental Monitoring Center of Yueyang, Yueyang, Hunan 414000, China)

Abstract There had been some improvements for standard method to detect acrolein in drinking water sources. Sampling mode had been changed from direct injection into the purge and trap. GC column was replaced from polarity to medium polarity. Results showed that good linearity of method obtained in range from 0.010 mg/L to 0.100 mg/L , lower limit of detection 0.0005 mg/L , detection limits 0.002 mg/L , RSDs of parallel samples between 2.8% and 5.2% , average spiked recoveries between 90.0% and 100% . Each technical parameters approached that of EPA method 8030A. Some difficult problems had been solved that poor detection limits from direct injection could not reach standard requirements, and unstable pure acrolein standard material, as well as difficult to get the standard material in market. The improved method met the need for drinking water sources monitoring.

Key words Acrolein; Purge and trap; GC; Drinking water sources

丙烯醛为无色或浅黄色液体, 有窒息性刺激气味, 其蒸气有强烈的催泪作用^[1], 不稳定, 易氧化, 接触空气成为丙烯酸, 放置易聚合而变为无定型的固体。丙烯醛常用于生产农药杀虫剂(吡虫啉)、医用抗肿瘤药(二溴丙醛)、饲料添加剂(蛋氨酸)、杀菌剂(戊二醛)及有机合成中间体^[2]。丙烯醛在工业中广泛应用, 其产生和残留的废弃物会给环境水体带来污染, 《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)^[3]的特定项目中对集中式饮用水源地要求监测丙烯醛。

由于丙烯醛的不稳定性, 水体中丙烯醛的测定是有机污染物分析中的一个难题。丙烯醛在水中

有一定的溶解度, 不宜采用溶剂萃取方法, 标准推荐使用大体积进样填充柱气相色谱法^[3-5], 但大体积进样会造成固定液流失, 影响色谱柱寿命, 污染检测器, 且色谱峰形差, 柱效低, 影响定性、定量结果。采用顶空气相色谱法, 检出限较高, 无法满足地表水的监测要求^[6]。有文献报道采用气相色谱-质谱联用法, 分析成本较高, 配置较低的实验室不具备条件^[7]。有研究表明, 通过衍生化后的高效液相色谱法测定丙烯醛具有较高的灵敏度, 但操

收稿日期: 2010-08-06 修订日期: 2010-10-08

作者简介: 周泓(1968-), 女, 湖南岳阳人, 工程师, 本科, 从事环境监测工作。

作极其繁琐^[8]。今采用吹扫捕集进样^[9-10], 可有效保护色谱柱, 并降低检出限, 气相色谱法测定丙烯醛, 方法操作简便, 可满足饮用水源水的监测要求。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

GC-2010 型气相色谱仪, 配备氢火焰离子化检测器, 日本岛津公司; Eclipse 4660 型吹扫捕集自动进样仪, 美国 OI 公司; VB-624 色谱柱 (60 m × 0.32 mm × 1.8 μm)。

100 mg/L 丙烯醛标准贮备液 (丙酮介质), 美国 Accustandard 公司。

1.2 试验条件

吹扫捕集条件: 吹脱气 (高纯氮气) 流量 35 mL/min; 吹扫管体积 5 mL; 吹扫管座温度 40 °C; 样品温度 35 °C; 吹扫时间 10 min; 脱附时间 1 min; 脱附温度 200 °C; 烘焙时间 12 min; 烘焙温度 220 °C。

色谱条件: 载气为高纯氮 (>99.999%), 柱流量 0.50 mL/min; 进样口温度 200 °C; 检测器温度 280 °C; 色谱柱温度 50 °C; 氢气流量 47 mL/min; 空气流量 500 mL/min; 尾吹气流量 30 mL/min; 分流比为 10:1。

1.3 试验方法

用玻璃瓶采集样品, 样品充满瓶子, 并加盖瓶塞。水样采集后应尽快分析, 用气密性注射器准确取水样 5 mL, 注入吹扫管中, 吹扫捕集后导入气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

按丙烯醛的性质, 一般选择极性、口径大、膜较厚的色谱柱。使用此类色谱柱, 峰形好, 柱效高, 但出峰在溶剂 (丙酮) 之后。当采用吹扫捕集分析样品时, 溶剂峰变大、变宽, 很容易覆盖丙烯醛的峰, 故需使用纯丙烯醛配制标准。丙烯醛性质极不稳定, 纯物质很难购买, 也较难保存, 一般选择贮备液配制标准。因此, 需选择出峰在溶剂峰之前、柱效高、分离效果和稳定性好的色谱柱。经比较, VB-624 色谱柱 (60 m × 0.32 mm × 1.8 μm) 符合要求, 标准色谱峰见图 1。水样中的丙烯腈可能对丙烯醛的测定产生干扰, 经验证, 选择该色谱柱, 丙

烯醛与丙烯腈能完全分离, 不干扰测定。

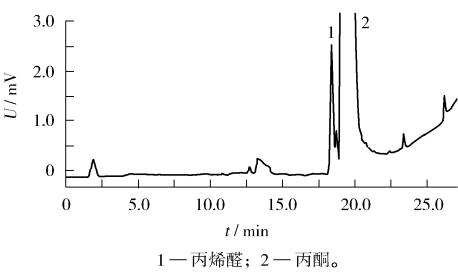


图 1 丙烯醛标准色谱峰
Fig. 1 Chromatogram of acrolein

2.2 工作曲线

用丙酮将 100 mg/L 丙烯醛标准贮备液逐级配制成 0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.080 mg/L、0.100 mg/L 标准溶液系列, 在上述色谱条件下, 吹扫捕集进样分析, 以峰面积为横坐标、质量浓度为纵坐标绘制工作曲线, 回归方程为 $Y = 1.72 \times 10^{-6}X - 0.0001$, 相关系数 $r = 0.9991$ 。

2.3 方法检出限

以基线噪声 3 倍峰高所对应水样的质量浓度作为方法的最低检出限, 为 0.0005 mg/L。平行测定 0.010 mg/L 丙烯醛标准溶液 7 次, 按经验公式 $MDL = 3.1438\delta$ 计算方法检测下限为 0.002 mg/L, 式中 δ 为标准偏差。该方法的最低检出限和检测下限均远低于《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)^[3] 中的 0.1 mg/L。

2.4 精密度与加标回收试验

在岳阳市金凤水库水样中加入丙烯醛标准溶液, 分别配制 0.010 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L 模拟样品, 在上述色谱条件下重复分析 5 次, 考察方法的精密度与准确度, 结果见表 1。

表 1 精密度与加标回收试验结果			
Table 1 Test results of precision and spiked recovery			
加标量 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	测定均值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	RSD /%	平均回收率 /%
0.010	0.009	5.2	90.0
0.050	0.050	4.3	100
0.100	0.098	2.8	98.0

2.5 方法比较

该方法与美国水质丙烯醛标准分析方法 (EPA 8030A) 各项技术参数的比较见表 2。

表 2 该方法与 EPA 8030A 方法比较			
Table 2 The method compared with EPA method 8030A			
方法名称	最低检出限 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	RSD %	平均回收率 %
该方法	0.0005	2.8~5.2	90.0~100
EPA 8030A	0.0007	1.4~4.0	80~104

由表 2 可见, 该方法的最低检出限和平均回收率两项参数优于 EPA 8030A 方法, RSD 与其接近。由于该方法采用丙酮为溶剂的贮备液配制标准, 解决了纯丙烯醛标准物质不稳定、难于购买的难题。

3 结语

对饮用水源水中丙烯醛的标准分析方法作了改进, 由直接进样改为吹扫捕集进样, 由极性色谱柱改为中等极性色谱柱, 由纯丙烯醛物质配制标准改为丙酮为溶剂的贮备液配制标准。对改进后的方法作了验证, 方法检出限和回收率优于 EPA 8030A 方法, 精密度与其接近, 各项技术参数均能满足饮用水源水的监测要求。改进后的方法解决了直接进样检测下限高于标准, 以及纯丙烯醛标准物质不稳定、难于购买两大难题, 用于岳阳市饮用水源地水质常规监测, 效果良好。

[参考文献]

[1] 唐洪, 王坤, 陈炳灿, 等. 气相色谱法同时测定工作场所中丙烯醛、丙烯酸和甲苯 [J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 15(9): 1068~ 1069.

[2] 刘颖, 胡万胜, 潘洪志. 气相色谱法测定香烟中丙烯醛的研究 [J]. 化学与黏合, 2005, 27(5): 323~ 324

[3] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB 3838 - 2002 地表水环境质量标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002

[4] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB / T 5750. 10- 2006 生活饮用水标准检验方法 消毒副产物指标 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006

[5] 胡恩宇, 杨丽莉, 母应锋, 等. 直接进样毛细管气相色谱法测定水中乙醛和丙烯醛 [J]. 化学分析计量, 2008, 17(4): 61 - 62

[6] 韩长绵, 王敬贤, 闵守祥. 顶空气相色谱法测定水中丙烯醛 [J]. 环境科学与技术, 1999(4): 45 - 47

[7] 高珏, 顾光华. 气相色谱法测定废水中的丙烯醛 [J]. 中国环境监测, 1999, 15(4): 29 - 31.

[8] 张秀丽, 李东方, 杨红. 输配水管材浸泡液中甲醛、乙醛、丙烯醛测定 [J]. 中国公共卫生, 2004(2): 231 - 232

[9] 胡冠久. 浅谈环境有机物监测发展趋势 [J]. 环境监测管理 与技术, 2010, 22(3): 18 - 21.

[10] 王荟, 李娟, 章勇. 吹扫捕集 - 气相色谱 / 质谱联用法测定地表水中氯丁二烯 [J]. 环境监测管理 与技术, 2010, 22(1): 41 - 43

本栏目责任编辑 姚朝英

• 简讯 •

美欲控制火电厂碳排放 将鼓励企业使用清洁技术

人民网消息 奥巴马政府近日表示, 他们要与新国会在气候变化问题上进行斗争, 对火电厂排放的温室气体进行监管。美国环保局表示, 他们会为火电厂和炼油厂设定相关标准。火电厂和炼油厂的温室气体排放占美国总排放量的 40% 左右。美国环保局是在“总量控制和排污交易”计划在参议院中夭折后做出这一决定的。美国环保局还表示, 他们不会取代国会的行动。

美国环保局局长丽莎·杰克逊 (Lisa Jackson) 在声明中说: “ 我们只是完成我们的承诺, 采取行动减少威胁美国人民健康和福祉以及造成气候变化的温室气体排放。这些标准将帮助美国企业吸引清洁能源方面的私人投资, 让企业更具竞争力, 并为美国创造更多就业。”美国环保局没有具体说明新标准涉及的内容, 但是表示他们会在明年完成提案, 并在公示后于 2012 年最终完成。

环保局官员表示, 他们不会为排放设定一个具体的标准, 而是将鼓励企业使用清洁技术, 并指出这与总量控制和排污交易计划无关。

美国众议员达雷尔·伊萨 (Darrell Issa) 对环保局的决定表示失望。他的发言人说: “ 环保局的这一决定本身就存在严重的问题, 他们的努力方向是让正试图度过经济危机的企业增加成本, 并导致失业。”

美国石化炼油协会表示要同环保局对抗, 并指控奥巴马政府滥用国会权利。他们表示: “ 条例本身不能创造出新技术, 或改变经济规律和物理规律, 因此应对环保局提议的惟一途径是大幅提高能源价格和失业率。”

应对气候变化行动的倡导人士相信, 如果减少对化石燃料的依赖, 美国能步入新型绿色经济, 创造就业。美国国家野生动物联合会的乔·曼德尔森 (Joe Mendelson) 批评道: “ 污染者希望用没有依据的威胁来挟制美国清洁能源的未来以及公众健康。”环保局的这一计划还引发德克萨斯州的不满。德克萨斯州以石油工业为主, 他们的排放远远高于其他州。

奥巴马去年表示, 美国要在 2020 年将温室气体排放水平在 2005 年基础上削减 17%。这一目标比其他发达国家尤其是欧盟国家要低很多。

摘自 www. jshb. gov. cn 2011- 01- 04