

土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定（顶空）

摘要：采用顶空-气相色谱法测定土壤中的丙烯醛、丙烯腈和乙腈。该方法采用色谱柱分离，FID 检测，3 种有机物能够很好分离，因目标化合物的沸点都较低，考虑到样品基质中可能含有较高沸点的物质，采用程序升温的方式，在较低温度下保证目标化合物的分离，然后快速升温从色谱柱中驱赶高沸点杂质，目标化合物的线性较好，线性相关系数均在 0.999 以上，最低检出限为 0.2mg/kg，定量下限为 0.8mg/kg，加标浓度为 1.0mg/kg 和 10.0mg/kg 的土壤基体样品回收率分别在 66.96~100.15%和 62.61~88.13%之间，实验室内相对标准偏差为 1.56~9.94%。

丙烯醛常温下为无色透明液体，具有强烈的刺激性，其蒸气有强烈的催泪性，吸入会损害呼吸道，出现咽喉炎、胸部压迫感、支气管炎；大量吸入可致肺炎、肺水肿，可致休克、肾炎及心力衰竭，可致死；液体及蒸气损害眼睛，接触皮肤可致灼烧；口服可引起口腔及胃刺激或灼烧。丙烯腈属于高毒类，可由吸入、食入、经皮吸收等途径进入人体，引起慢性中毒和急性中毒。乙腈可通过多种方式进入人体产生急性中毒，其重要症状为衰弱、无力、面部灰白、恶心、呕吐、腹痛、腹泻、胸闷、胸痛；严重者呼吸及循环系统紊乱，呼吸浅，慢而不规则，血压下降，脉搏细而慢，体温下降，阵发性抽搐，昏迷，可有尿频、蛋白尿等。丙烯醛和丙烯腈都属于美国 EPA 水环境中 129 中优先污染物，其中，丙烯醛属于美国 EPA 优先污染物表中 20 种农药之一，可长期存放在底泥中并能被生物积累，丙烯腈可长久存在底泥和水中。土壤及沉积物中污染物主要通过水、使用植物、动物进入人体。因此，土壤质量标准中所列的主要是在土壤中不易降解和危害较大的污染物。

HJ 679-2013《土壤和沉积物 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的测定 顶空-气相色谱法》规定土壤和沉积物中丙烯醛、丙烯腈和乙腈的测定方法。本方法参照上述标准，进行了以下实验。

1、实验部分

1.1 试剂

丙烯醛、丙烯腈、乙腈，均为色谱纯；甲醇，HPLC；氯化钠，优级纯；磷酸，优级纯；石英砂，分析纯，20-50 目；市售。

1.1.1 氯化钠

在马弗炉（或箱式电炉）中 400℃烘烤 4h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶



中保存。

1.1.2 饱和氯化钠溶液配制

量取 500 mL 实验用水（使用前需经过空白试验检验，确认在目标物的保留时间区间内没有干扰色谱峰出现），滴加几滴磷酸调节 $\text{pH} \leq 2$ ，加入 180g 氯化钠，溶解并混匀。于 4℃ 下避光保存，可保存 6 个月。

1.2 仪器

气相色谱仪，GC9720，附氢火焰离子检测器；

全自动顶空进样器；

1.3 顶空及气相色谱条件

1.3.1 自动顶空进样器条件

平衡温度 75℃；样品平衡时间 30min；取样针温度 105℃；传输线温度 150℃；载气为氮气（纯度 $\geq 99.999\%$ ），流速 1.0mL/min；进样量 1.0mL。

1.3.2 色谱条件

色谱柱：RBX-wax 毛细管柱（30m×0.32mm×0.50um）；尾吹流量 30mL/min，氢气流量 30mL/min，空气流量 300mL/min；升温程序：初始柱温 50℃，保持 5min，以 5℃/min 升温至 70℃，以 20℃/min 升温至 200℃，保持 5min，进样口温度 150℃，检测器温度 230℃；进样模式：分流进样，分流比 2:1。

1.4 标准溶液的配制

混合标准储备液配制（约 2000ppm）

分别准确吸取丙烯醛（63uL）、丙烯腈（62uL）、乙腈（63uL）于已装有少量甲醇的 25mL 容量瓶中，用甲醇定容，摇匀，于 -18℃ 以下避光保存。

2、结果与讨论

2.1 校准曲线的绘制及检出限

2.1.1 校准曲线的绘制

向 5 只顶空瓶中一次加入 2g（精确值 0.01g）石英砂、10.0mL 饱和氯化钠溶液和适量（1.4）的标准溶液，配制目标化合物质量分别约为 2.0ug、5.0ug、20.0ug、40.0ug 和 80.0ug 的 5 点校准曲线。按照（1.3）的条件依次进样分析，以峰面积或峰高为纵坐标，质量（ug）



为横坐标，绘制校准曲线。丙烯醛、丙烯腈、乙腈的标准色谱图见图 1。

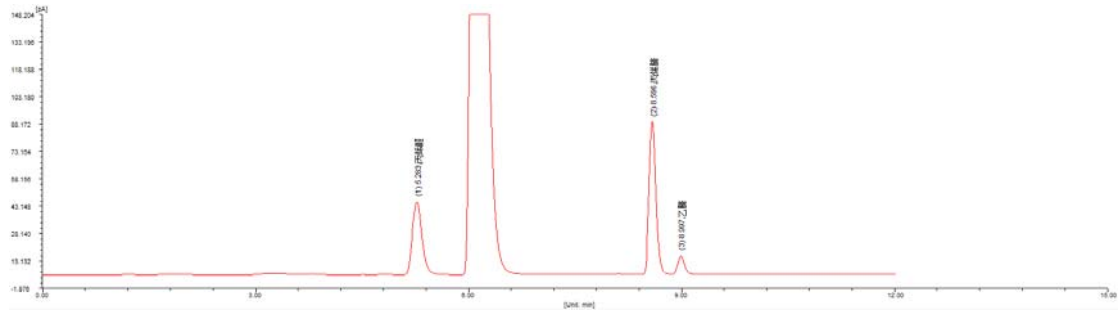


图 1 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的典型谱图

2.1.2 校准曲线的绘制及检出限

3 种化合物的校准曲线相关系数均在 0.999 以上，见表 1 及图 2-图 4。

表 1 丙烯醛、丙烯腈乙腈的保留时间、线性方程、相关系数及检出限

化合物	保留时间 /min	标准曲线	相关系数	检出限/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	定量限/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
丙烯醛	5.283	$A = -3082.786133 + 4693.273926 * W$	0.99961	0.2011	0.8044
丙烯腈	8.596	$A = -1157.705200 + 6952.507324 * W$	0.99990	0.1989	0.7955
乙腈	8.997	$A = 368.230225 + 903454773 * W$	0.99997	0.1971	0.7884

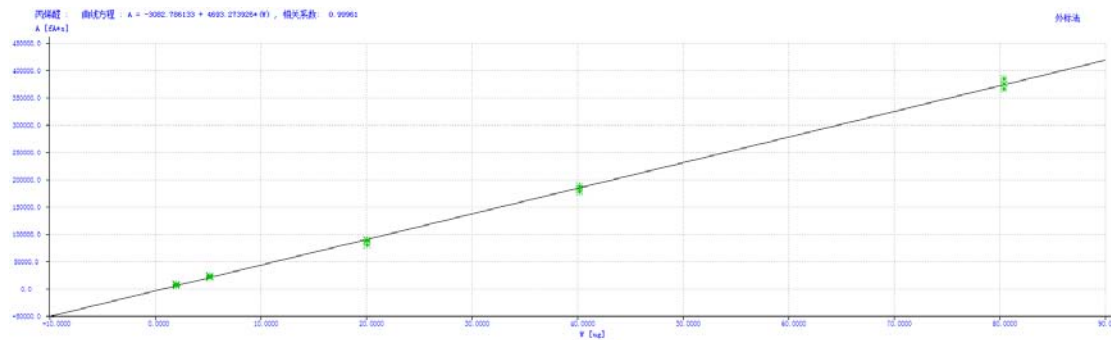


图 2 丙烯醛的标准曲线及相关系数

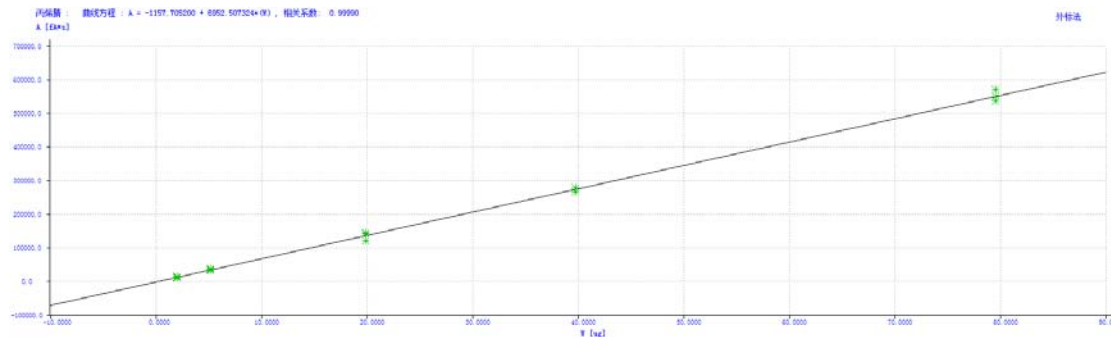


图 3 丙烯腈的标准曲线及相关系数

联系电话：0576-89965381

地址：浙江温岭经济开发区百丈南路95号

分析员：XXX

邮编：317500

审核：YYY

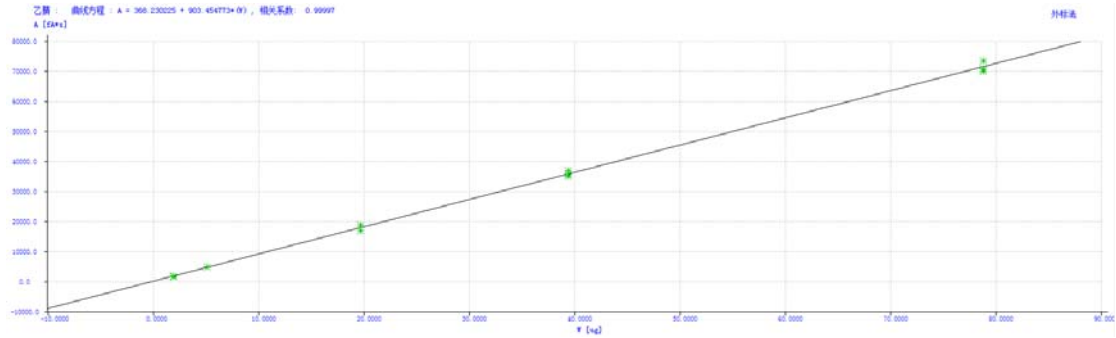


图 4 乙腈的标准曲线及相关系数

2.1.3 最低检测限谱图

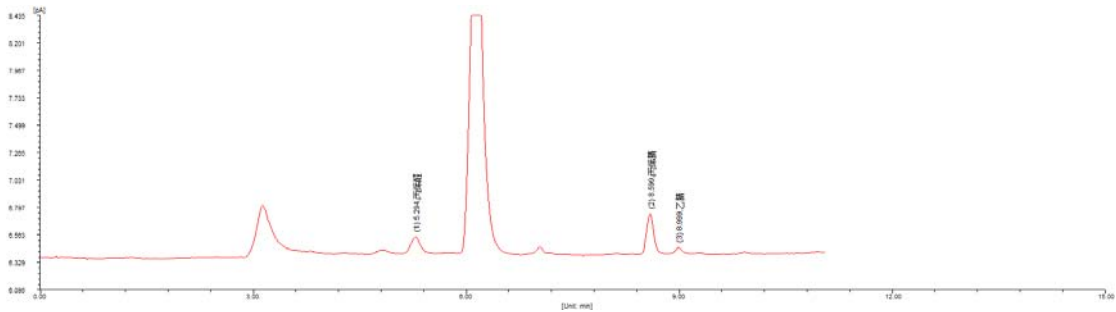


图 5 丙烯醛、丙烯腈、乙腈 (约 0.4ug) 最低检测限谱图

峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[%]
1	丙烯醛	5.294	0.147	142.2	1342.5	32.2920	32.2920
2	丙烯腈	8.599	0.107	347.4	2431.7	58.4891	58.4891
3	乙腈	8.999	0.105	54.5	383.3	9.2189	9.2189
总计:				544.2	4157.5	100.0000	100.0000

图 6 丙烯醛、丙烯腈、乙腈 (约 0.4ug) 最低检测限结果

2.2 回收率实验

取一定的土壤在高温下烘干,使用前需经过空白试验检验,确认在目标物的保留时间区间内没有干扰色谱峰出现。向 6 只顶空瓶中依次加入 2g (精确值 0.0001g) 土壤、10.0mL 饱和氯化钠溶液,其中 3 只顶空瓶注入 1uL (1.4) 的标准溶液,另 3 只顶空瓶注入 10.0uL (1.4) 的标准溶液,配制成浓度分别为 1mg/kg 和 10mg/kg 的土壤基体样品。按照 (1.3) 的条件进行检测,在相同条件下,各平行测定 3 次,取其平均值进行计算,结果如表 2 所示。从表 2 可看,浓度为 1mg/kg 和 10mg/kg 的土壤基体样品加标回收率分别在 66.96~100.15% 和 62.61~88.13% 之间,实验室内相对标准偏差为 1.56~9.94%。

联系电话: 0576-89965381

地址: 浙江温岭经济开发区百丈南路95号

分析员: XXX

邮编: 317500

审核: YYY

表2 加标回收率实验数据

化合物	含量水平 (mg/kg)	平行实验 (mg/kg)			实验室内相对标准偏差 (%)	平均加标回收率%	加标回收率%
丙烯醛	1	0.9996	0.8812	0.9252	6.4008	93.3673	92.10-100.15
	10	6.2755	6.5230	7.1412	6.7083	66.2425	62.61-71.09
丙烯腈	1	0.9420	0.7740	0.8397	9.9380	85.9923	78.02-95.43
	10	7.2112	7.5002	8.3845	7.9404	77.5852	72.75-84.40
乙腈	1	0.7260	0.6583	0.6679	5.3566	69.6731	66.96-74.22
	10	8.6571	8.3931	8.5594	1.5638	86.8125	85.37-88.13

2.3 空白实验

以 2g 石英砂代替样品，按照 (1.3) 色谱条件进行实验。

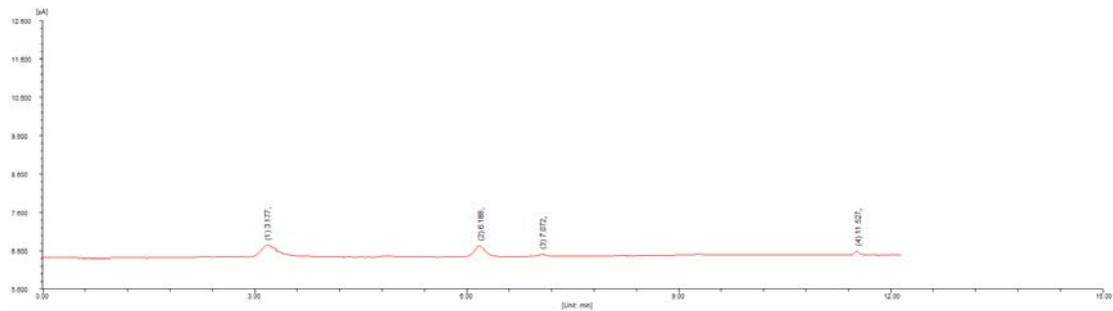


图7 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的空白试验谱图

峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[%]
1		3.177	0.259	312.9	5309.9	54.6799	54.6799
2		6.188	0.183	283.0	3284.3	33.8205	33.8205
3		7.072	0.118	62.5	577.6	5.9479	5.9479
4		11.527	0.068	109.6	539.1	5.5517	5.5517
总计:				768.0	9710.9	100.0000	100.0000

图8 丙烯醛、丙烯腈、乙腈的空白试验谱图结果

上述数据仅供参考。