

# 水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈3种测定方法的对比

吴银菊, 龙加洪, 许雄飞, 丁庆云, 瞿白露, 庄琼华  
(长沙市环境监测中心站, 湖南 长沙 410001)

**摘要:** 对比研究了大体积直接进样填充柱气相色谱法、顶空-气相色谱法和吹扫捕集-气相色谱法等3种测定水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈的方法。结果表明, 大体积直接进样法设备简单, 但手动进样耗力费时, 且灵敏度低, 精密度差, 直接水样分析易影响色谱柱和检测器的使用寿命; 顶空法稳定性好, 线性范围宽, 相关性和精密度好, 适合较高浓度水样的分析; 吹扫捕集法操作简便, 峰形好, 检出限低, 回收率高, 适合低浓度水样的分析。顶空法和吹扫捕集法自动化程度高, 均适用于大批量样品分析。

**关键词:** 乙醛; 丙烯醛; 丙烯腈; 大体积进样; 顶空; 吹扫捕集; 气相色谱法; 水质

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2013)02-0050-04

## A Comparative Study on Determination of Acetaldehyde, Acrolein and Acrylonitrile in Water by Three Different Methods

WU Yin-ju, LONG Jia-hong, XU Xiong-fei, DING Qing-yun, QU Bai-lu, ZHUANG Qiong-hua  
(Environmental Monitoring Center of Changsha, Changsha, Hunan 410001, China)

**Abstract:** Comparing the three different methods of determination of acetaldehyde, acrolein and acrylonitrile in water, the results show that the instruments of large volume injection method is simple, but manual injection is time-consuming and costly, and this method has low sensitivity and bad precision. The large volume injection method may shorten the lifetime of column and detector by injecting water sample directly into gas chromatograph. Auto-headspace method is accurate, stable and has wide linear range, good correlations and good precision, which is suitable for determination of high-concentration water sample. With low detection limit and high recovery, purge and trap-GC method is simple and is suitable for determination of low-concentration water samples. And it has symmetric shape of peaks. Auto-headspace method and purge and trap-GC method are highly automated for determination of a large number of water samples.

**Key words:** Acetaldehyde; Acrolein; Acrylonitrile; Large volume injection; Auto-headspace; Purge and trap; Gas chromatography; Water quality

乙醛、丙烯醛和丙烯腈在工业上有着广泛的应用, 是重要的化工合成原料。醛类的毒性主要是对皮肤和黏膜有刺激作用, 且具有致癌危险性; 丙烯腈蒸气毒性极大, 可抑制细胞呼吸酶, 由皮肤吸收, 并可能伴随着氰化物在组织中形成。水体中乙醛、丙烯醛和丙烯腈污染除了对人体健康产生影响外, 还会妨碍水中有机物的自净作用, 影响正常的生态平衡<sup>[1]</sup>。地表水中的乙醛、丙烯醛和丙烯腈主要来源于合成树脂、合成橡胶、制革、纤维、造纸、制药等工业废水的排放。在我国《地表水环境质量标

准》(GB 3838-2002)的饮用水源地特定项目中包含了对乙醛、丙烯醛和丙烯腈的控制标准<sup>[2]</sup>, 推荐采用直接进样填充柱气相色谱法测定。随着检测仪器的不断发展, 文献报道的测定方法还有顶空-气相色谱法<sup>[3]</sup>、吹扫捕集-气相色谱法<sup>[4]</sup>、吹扫捕集-气相色谱/质谱法<sup>[5]</sup>和液相色谱法<sup>[6]</sup>。今分别采用大体积直接进样填充柱气相色谱法、顶空-

收稿日期: 2012-03-29; 修订日期: 2013-02-22

作者简介: 吴银菊(1982-), 女, 山东菏泽人, 助理工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

气相色谱法和吹扫捕集-气相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈,对3种方法作对比研究。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890A型气相色谱仪,配FID检测器,美国安捷伦公司;TEKMAR PT9800型吹扫捕集仪,配AQUATEK 70自动进样器,Tenax捕集管,美国TEKMAR公司;Agilent G1888A型顶空自动进样器,美国安捷伦公司。

乙醛、丙烯醛、丙烯腈水溶液混标,质量浓度均为1000 mg/L,美国AccuStandard公司;试验用水均为去离子水( $R \geq 18 M\Omega$ )。

### 1.2 分析条件

#### 1.2.1 大体积直接进样法<sup>[7]</sup>

色谱分析条件:①色谱柱为不锈钢填充柱(2 m×3.0 mm),固定液为20%聚乙二醇-20M,担体为高分子微球,柱温80℃保持6 min;②进样口温度200℃,载气为高纯N<sub>2</sub>,恒流20 mL/min;③检测器温度300℃,氢气流量30 mL/min,空气流量400 mL/min。

#### 1.2.2 顶空法

顶空工作条件:平衡温度80℃;定量管温度90℃;传输线温度105℃;样品瓶平衡时间为30 min;加压时间为0.2 min;定量管填充时间为0.5 min;定量管平衡时间0.1 min;进样时间1.0 min;进样体积3.0 mL。

色谱分析条件:①色谱柱为DB-WAX毛细管柱(30 m×0.53 mm×1.0 μm),柱温40℃保持2 min,以10℃/min升至80℃,保持2 min;②进样口温度200℃,载气为高纯N<sub>2</sub>,恒流10 mL/min,无分流,分流阀于进样0.18 min后开启,吹扫流量60 mL/min;③检测器温度300℃,氢气流量30 mL/min,空气流量400 mL/min,尾气(高纯N<sub>2</sub>)流量30 mL/min。

#### 1.2.3 吹扫捕集法<sup>[8]</sup>

吹扫捕集条件:吹脱气为氮气;吹脱温度为50℃;吹脱时间20 min;吹干时间2 min;解吸温度220℃;解吸时间4 min;烘烤温度230℃;烘烤时间10 min;吹扫管体积规格为5 mL。

色谱分析条件:①色谱柱为DB-FFAP毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.5 μm),柱温40℃保持6 min,以10℃/min升至90℃,再以30℃/min升

至180℃,保持3 min;②进样口温度200℃,载气为高纯N<sub>2</sub>,恒压100 kPa,分流比5:1;③检测器温度为300℃,氢气流量为30 mL/min,空气流量为400 mL/min,尾气(高纯N<sub>2</sub>)流量30 mL/min。

### 1.3 样品采集

在现场用40 mL棕色VOC瓶采集水样,水样应充满整瓶,不得留有气泡,加聚四氟乙烯垫片盖密封保存。采集好的水样于4℃避光保存,并在24 h内完成分析。

### 1.4 试验方法

大体积直接进样法:从棕色VOC瓶中移取50 μL水样,手动进样分析;顶空法:用10 mL移液管取10.0 mL水样于20 mL顶空瓶中,加盖后置于进样盘上,自动进样分析;吹扫捕集法:将棕色VOC瓶直接置于吹扫捕集仪的进样盘上,自动进样分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 3种测定方法比较

3种测定方法比较见表1。大体积直接进样法仪器设备最简单,分析时间最短,但手动进样需人员值守,占用较多的人力,大批量进样受限制,且手动进样平行性差,结果易受操作人员影响,稳定性差。顶空法操作简单,流程短,分析时间较短,但仍需一步人工取样的操作。吹扫捕集法直接将采回的样品放入仪器,即可实现自动分析,操作简单,且在整个实验过程中样品无需在空气中曝露,测定结果更准确。与大体积直接进样法相比,顶空法和吹扫捕集法自动化程度更高,可实现大批量进样。

### 2.2 标准曲线与检出限

根据3种测定方法的特点,配制不同质量浓度范围的标准溶液系列,在相应的条件下分析,线性回归方程与相关系数见表2。以仪器信噪比3倍响应值所对应的质量浓度确定方法检出限,结果见表2。由表2可见,3种方法的检出限均能满足标准<sup>[2]</sup>要求,与大体积直接进样法相比,顶空法和吹扫捕集法的相关性更好,检出限更低。

### 2.3 方法精密度与回收率

用3种方法测定同一实际水样,并进行加标回收试验。在水样中分别加入乙醛、丙烯醛和丙烯腈混合标准溶液,每个质量浓度水平的加标样品平行处理6份,测定结果见表3。由表3可见,大体积直接进样法加标回收率相对较低,精密度较差,主

要原因是手动进样平行性差,且大体积直接进水样易造成柱流失,影响测定结果;顶空法加标回收率较好,精密度最佳,原因是顶空法为静态捕集模式,仪器自动进样,提高了方法的精密度;吹扫捕集法

加标回收率好,主要因其捕集管能更好地富集目标物,从而提升灵敏度,但动态捕集模式会造成精密度有所下降。

表 1 3 种测定方法比较

Table 1 Comparison of three determination methods

方法	大体积直接进样法	顶空法	吹扫捕集法
样品前处理	直接取 50.0 $\mu\text{L}$ 水样	取 10.0 mL 水样于顶空瓶中,再放入仪器	采样瓶直接放入仪器
进样方式	手动	自动	自动
色谱峰	水峰严重,峰形拖尾	有水峰,峰形较宽	无水峰,峰形窄且对称
结果稳定性	一般	好	较好
批量分析	不方便	方便	方便

表 2 3 种测定方法的标准曲线与检出限比较

Table 2 Comparison of standard curve and detection limit of three methods

方法	化合物	回归方程	相关系数 $r$	线性范围 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	检出限 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
大体积直接进样法	乙醛	$y = 42.2x + 1.21$	0.998 1	0.10 ~ 5.00	0.04
	丙烯醛	$y = 16.4x + 0.56$	0.997 4	0.10 ~ 5.00	0.08
	丙烯腈	$y = 92.1x + 1.53$	0.998 6	0.10 ~ 5.00	0.03
顶空法	乙醛	$y = 90.7x + 1.08$	0.999 8	0.05 ~ 3.00	0.004
	丙烯醛	$y = 31.2x - 0.14$	0.999 9	0.05 ~ 3.00	0.01
	丙烯腈	$y = 126x - 0.79$	0.999 9	0.05 ~ 3.00	0.004
吹扫捕集法	乙醛	$y = 553x - 0.33$	0.999 6	0.01 ~ 1.20	0.000 6
	丙烯醛	$y = 111x + 0.18$	0.999 2	0.01 ~ 1.20	0.003
	丙烯腈	$y = 932x + 2.99$	0.999 2	0.01 ~ 1.20	0.000 2

表 3 3 种测定方法的精密度与回收率比较

Table 3 Comparison of recovery and precision of three methods

方法	化合物	本底值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	加标值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均回收率 /%	RSD /%
大体积直接进样法	乙醛	—	0.30	87.8	6.5
		—	0.70	93.7	6.1
	丙烯醛	—	0.30	89.1	5.6
		—	0.70	92.6	5.0
	丙烯腈	—	0.30	91.5	5.5
		—	0.70	93.4	4.9
顶空法	乙醛	—	0.30	94.5	2.0
		—	0.50	95.4	2.1
	丙烯醛	—	0.30	95.3	3.3
		—	0.50	103	3.0
	丙烯腈	—	0.30	95.0	2.0
		—	0.50	101	1.5
吹扫捕集法	乙醛	—	0.10	94.4	4.0
		—	0.30	102	2.5
	丙烯醛	—	0.10	92.8	5.2
		—	0.30	104	3.8
	丙烯腈	—	0.10	94.9	3.8
		—	0.30	105	2.9

### 3 结语

大体积直接进样法设备简单,成本低,但大体

积直接进水样容易造成填充柱固定液流失,填充分离效果较差,并会影响气相色谱检测器的使用寿命

命。该方法灵敏度较低,精密度较差,已经落后于现代仪器的发展水平,且难以满足现代环境监测的需求。顶空法和吹扫捕集法使用了辅助进样设备,增加了成本,但两种方法均具有较高的灵敏度和良好的精密度,且自动化程度高,可大批量分析样品。顶空法精密度优于吹扫捕集法,但灵敏度不及后者。吹扫捕集法对乙醛、丙烯醛和丙烯腈3种化合物的分离度好,峰形佳,且无水峰干扰。顶空法虽经多次色谱条件优化,已使水峰和乙醛峰分离,但水峰的存在仍会对乙醛的测定产生影响,且3种化合物的峰形不如吹扫捕集法对称。经比较得知,顶空法适合高浓度水样的分析,而吹扫捕集法的灵敏度高,更适用于地表水和地下水样品的分析。

## [参考文献]

[1] 孙仕萍,段江平,胡志芬. 水中乙醛和丙烯醛的顶空大口径毛

(上接第46页)

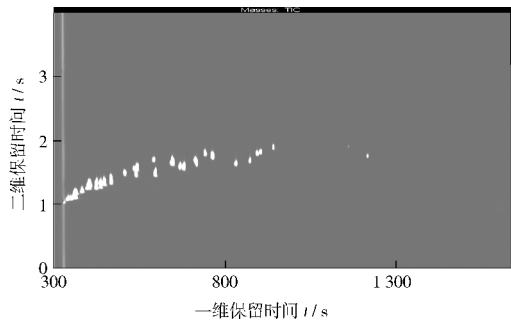


图1 VOCs全二维气相色谱峰

Fig. 1 VOCs comprehensive two-dimensional gas chromatographic peak

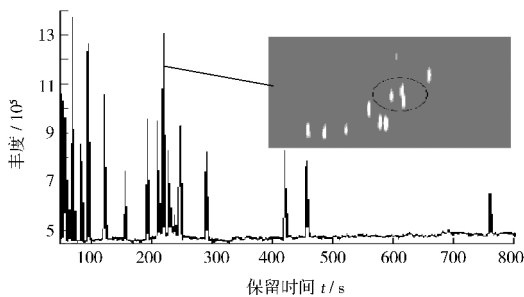


图2 热脱附-GC/MS与全二维局部气相色谱峰

Fig. 2 VOCs thermal desorption GC/MS with comprehensive two-dimensional local gas chromatographic peak

细管气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(4): 348-349.

- [2] 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: 中国环境科学出版社, 2002.
- [3] 缪建洋,李丽,陆海滨,等. 顶空气相色谱法测定地表水中的乙醛[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(3): 32-33.
- [4] 周弘,万群,黄卫,等. 饮用水源水中丙烯醛测定方法改进[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(1): 61-63.
- [5] 叶朝霞,胡文凌,庞明. 吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定饮用水源水中乙醛[J]. 中国环境监测, 2009, 25(6): 23-25.
- [6] 李东方,贾薇,张秀丽. 高效液相色谱法测定水中甲醛、乙醛、丙烯醛[J]. 中国公共卫生, 2003, 19(12): 1511-1513.
- [7] 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.
- [8] 许雄飞,彭利,王燕. 吹扫捕集-气相色谱法测定水中的乙醛和丙烯醛[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(1): 121-123.

## [参考文献]

- [1] 张小莉,沈咏洁,夏琴. 热解吸/GC/MS 联用测定石化工业区大气环境中挥发性有机物[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(4): 40-44.
- [2] 杨丽莉,王美飞,胡恩宇. SUMMA 罐采样-GC/MS 法测定吸烟室内空气中挥发性有机物[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(6): 52-56.
- [3] 李辰,李菊白,梁冰,等. 吸附/一级热解吸/气相色谱联用测定室内空气中的挥发性有机物[J]. 分析科学学报, 2005, 21(1): 42-44.
- [4] 谭和平,马天,孙登峰,等. 室内空气中 VOC 全采样多项快速检测技术[J]. 中国测试技术, 2006, 32(1): 1-4.
- [5] 许国旺,叶芬,孔宏伟,等. 全二维气相色谱技术及其进展[J]. 色谱, 2001, 19(2): 132-136.
- [6] PHILLIPS J B, BEENS J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a hyphenated method with strong coupling between the two dimensions[J]. Chromatogr. A, 1999(856): 331-347.
- [7] 花瑞香,阮春海,王京华,等. 全二维气相色谱法用于不同石油馏分的族组成分布研究[J]. 化学学报, 2002, 60(12): 2185-2191.
- [8] 阮春海,叶芬,孔宏伟,等. 石油样品全二维气相色谱分析分离特性[J]. 分析化学, 2002(5): 548-551.
- [9] 俞是聃,陈晓秋,莫秀娟,等. 热脱附-气相色谱-质谱法测定空气中挥发性有机物[J]. 理化检验(化学分册), 2011(11): 1278-1282.