

超声解吸-气相色谱法同时测定环境空气中乙腈和丙烯腈

宋程¹, 王颖², 王小菊¹, 常淼¹, 沈秀娥¹, 丁萌萌¹, 刘保献^{1*}

(1. 北京市生态环境监测中心, 大气颗粒物监测技术北京市重点实验室, 北京 100048;
2. 北京市朝阳区环境保护监测中心, 北京 100123)

摘要:采用大容量活性炭管吸附环境空气, 丙酮-二硫化碳混合溶液(体积比为1:1)超声解吸目标物, 用气相色谱法(带FID检测器)同时测定样品中乙腈和丙烯腈。通过优化试验条件, 使方法在1.00 mg/L~50.0 mg/L范围内线性良好, 乙腈和丙烯腈的方法检出限均为0.003 mg/m³。低、中、高3个质量浓度水平的模拟环境样品6次测定结果的RSD为3.4%~7.0%, 加标回收率为86.8%~102%。用该方法在北京某石化公司厂界布设采样点测定, 结果为未检出。

关键词: 乙腈; 丙烯腈; 超声解吸; 气相色谱法; 环境空气

中图分类号: O657.7[†]1

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2022)04-0057-04

Simultaneous Determination of Acetonitrile and Acrylonitrile in Ambient Air by Ultrasonic Desorption and Gas Chromatography

SONG Cheng¹, WANG Ying², WANG Xiao-ju¹, CHANG Miao¹, SHEN Xiu-e¹,
DING Meng-meng¹, LIU Bao-xian^{1*}

(1. Beijing Municipal Ecological and Environmental Monitoring Center, Beijing Key Laboratory of Atmospheric Particulate Matter Monitoring Technology, Beijing 100048, China; 2. Beijing Chaoyang District Environmental Protection Monitoring Center, Beijing 100123, China)

Abstract: Acetonitrile and acrylonitrile were simultaneously determined by gas chromatograph (with FID detector) using large capacity activated carbon tube to adsorb ambient air and acetone-carbon disulfide mixed solution (1:1 by volume ratio) for ultrasonic desorption of the targets. By optimizing the test conditions, the linearity of the method was good in the range of 1.00 mg/L to 50.0 mg/L, the method detection limits of both acetonitrile and acrylonitrile were 0.003 mg/m³. The RSDs of 6 measurements of simulated environmental samples with low, medium and high mass concentration levels were in the range of 3.4% to 7.0%, and the spiked recoveries were in the range of 86.8% to 102%. The method was applied to the determination of acetonitrile and acrylonitrile at the boundary of a petrochemical company in Beijing, the results were undetected.

Key words: Acetonitrile; Acrylonitrile; Ultrasonic desorption; Gas chromatography; Ambient air

随着我国经济飞速发展,乙腈和丙烯腈作为重要的化工合成原料被广泛使用^[1]。丙烯氨氧化法是当前最有工业价值生产丙烯腈的方法,乙腈是该方法的副产物^[2]。乙腈和丙烯腈均有麻痹中枢神经的作用,同时监测乙腈和丙烯腈的排放显得尤为重要,相关国家标准和地方标准^[3-6]对丙烯腈及乙腈均有控制要求。

针对气中乙腈和丙烯腈的监测标准有 NIOSH method 1604^[7]、NIOSH method 1606^[8]和《工作场

所空气有毒物质测定 第133部分:乙腈、丙烯腈和甲基丙烯腈》(GBZ/T 300.133—2017)^[9],前两者可用于空气中乙腈和丙烯腈的监测,后者只能用

收稿日期:2021-04-02;修订日期:2022-06-15

基金项目:北京市科委“PM_{2.5}和O₃协同控制技术及优化方案研究”基金资助项目(Z191100009119001)

作者简介:宋程(1990—),男,山东菏泽人,工程师,本科,研究方向为固定污染源废气中挥发性有机物、细颗粒物组分监测等。

*通信作者:刘保献 E-mail: liubaoxian28@163.com

于工作场所空气中乙腈和丙烯腈的监测,并没有针对环境空气中乙腈和丙烯腈同时监测的方法。国外常用椰壳活性炭为吸附剂,丙酮-二硫化碳或二氯甲烷-甲醇解吸,气相色谱测定^[7-8],固体吸附-热解析气相色谱质谱^[10]和苏码罐采样-气相色谱质谱^[11]等方法测定;国内常用活性炭吸附,丙酮/二硫化碳解吸,气相色谱测定^[12]及固体吸附-热解析气相色谱检测^[13-15]。固体吸附-热解析及苏码罐采样^[16]的方法有成本高、普适性低及操作复杂等不足。今采用超声解吸的方法测定环境空气中乙腈和丙烯腈,以期解决二硫化碳解吸效率低、安全采样体积有限等问题,为控制腈类化合物的排放提供技术支撑^[17]。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890 型气相色谱仪(氢火焰离子化检测器),美国安捷伦科技公司;青岛崂应 3072 型大气采样器;KQ-700VDE 型超声波装置,昆山仪器厂;移动冷藏箱;DB-FFAP 型色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.5 μm);样品加载平台,MARKES 公司;采样管为活性炭吸附管(A段/B段:400 mg/200 mg),北京劳保所;0.22 μm PTFE 材质滤膜,聚四氟乙烯材质(PTFE)一次性注射器。

乙腈、丙烯腈(色谱级),德国 Dr. BREIT 公司;二硫化碳(色谱级),CNW;丙酮(农残级),J. T. Baker。

1.2 样品采集与前处理

大气采样器应在使用前进行气密性检查和流量校准。在空气采样装置上并联两支活性炭吸附管,一支为样品吸附管,另一支为旁路吸附管,以 0.2 L/min ~ 1.0 L/min 的流量采样,采样体积至少为 30 L,采样前后流量偏差应 ≤ 5%。采集好的样品应放置在移动冷藏箱内 4 °C 保存运输至实验室。若样品无法及时测定,则应将样品放置在冰箱中 4 °C 下保存,3 d 内完成测定。

将已采集样品的活性炭管中 A 段和 B 段取出,分别放入磨口具塞试管中,加入 1 mL 二硫化碳密闭,轻轻振摇后超声 10 min,然后将样品分别过 PTFE 材质滤膜,待测。

1.3 色谱条件

进样口温度为 220 °C;分流进样,分流比为 5:1;进样体积为 1.0 μL;程序升温过程为初始温

度 50 °C,以 6 °C/min 升至 120 °C,保持 2 min;检测器温度为 240 °C;载气为高纯氮气,柱流量为 1.0 mL/min;燃烧气为高纯氢气,流量 40 mL/min;助燃气为压缩空气,流量 350 mL/min;尾气气为高纯氮气,流量 25 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 试验条件优化

2.1.1 吸附剂的确定

分别考察市面上常用的吸附剂如 GDX-103(200 mg)、GDX-401(200 mg)、GDX-501(200 mg)、Tenax-TA(200 mg)、硅胶(A段/B段:100 mg/50 mg)、活性炭(A段/B段:100 mg/50 mg)等作为吸附剂的效果。为了真实模拟吸附采样管吸附/解吸的过程,首先用微量注射器取 1 000 mg/L 的乙腈和丙烯腈混合溶液 20 μL(即加入量为 20 μg)加入不同填料的采样管中,然后将不同填料的采样管连接到样品加载平台上,用高纯氮气以 100 mL/min 的流量吸附 1 min,将 A 段的活性炭转移到试管中,再用二硫化碳超声解吸 60 min。结果表明,在二硫化碳的解吸体系下,同时有效检出乙腈和丙烯腈的吸附剂种类只有 GDX-401 和活性炭。活性炭吸附剂中乙腈和丙烯腈的加标回收率分别为 67.8% 和 73.3%,均高于 GDX-401。基于《固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法》(HJ/T 37-1999)(以下简称《色谱法》)和参考文献的调研,大多使用活性炭作为吸附剂,故最终选择活性炭作为乙腈和丙烯腈的富集材料。

2.1.2 解吸方式的选择

分别考察静置和超声两种解吸方式对解吸效率的影响。分别向活性炭采样管中加入 200 μg 的乙腈和丙烯腈标准混合溶液,然后用样品加载平台以 0.1 L/min 的流量加载 2 min,静置和超声试验分别设定 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min 进行解吸效率的验证。结果表明,超声解吸对乙腈和丙烯腈的解吸效率整体高于静置解吸,且随着超声时间的增加,乙腈和丙烯腈的回收率均呈下降趋势。其原因可能是随着超声温度的增加,导致目标物随溶剂挥发到室内,从而导致目标物回收率的下降,故最终选择超声解吸时间为 10 min。

2.1.3 解吸溶剂的选择

选择实验室常用的有机溶剂二硫化碳、甲醇、

正己烷、乙酸乙酯、甲苯、丙酮和二氯甲烷等作为活性炭的解吸溶剂,考察不同解吸溶剂对乙腈和丙烯腈的解吸性能。分别取21支活性炭采样管,每3支为1组,加入20 μg 乙腈和丙烯腈混合溶液,利用样品加载平台以0.1 L/min流量加载2 min,每组用不同解吸溶剂超声解吸60 min。结果表明,甲醇、乙酸乙酯和二氯甲烷解吸效率均能达到90%以上,丙酮、二硫化碳和甲苯次之,正己烷几乎无法解吸。甲醇和乙酸乙酯受溶剂峰拖尾的影响,乙腈和丙烯腈的峰形为馒头峰;大量的二氯甲烷进入氢火焰离子化检测器后容易导致火焰猝灭,且其较强的挥发性及毒性不适合作为解吸溶剂;甲苯解吸效率较低且毒性及环境污染较大。结合国内外文献调研,最终选择丙酮-二硫化碳混合溶液作为解吸溶剂,并考察其混合比例。结果表明,体积比为1:1的丙酮-二硫化碳混合溶液对乙腈和丙烯腈解吸效率最高,分别为88.4%和92.4%。

2.2 样品采集穿透试验

《色谱法》选用活性炭规格为A段100 mg,B段50 mg,活性炭粒度为20目~40目;EPA 1606测定乙腈的方法中,选用的活性炭规格为A段400 mg,B段200 mg,故试验选择这两种填充量的吸附管,在实验室常温条件下用400 mg/m^3 的乙腈和丙烯腈混合标准气体以0.5 L/min的流量做样品穿透试验。结果表明,装填量为400 mg/200 mg的活性炭管相较于100 mg/50 mg的活性炭管饱和和吸附量更大,吸附更稳定,而100 mg/50 mg的活性炭管在采样过程中不能达到长时间稳定采样的要求。确定活性炭管的吸附剂装填量为400 mg/200 mg,并考察采样管的饱和和吸附量。结果表明,随着乙腈和丙烯腈混合标准气体加入量的增加,乙腈和丙烯腈A段活性炭的回收率保持平稳;当乙腈和丙烯腈加入量增加到12 000 μg (相当于环境空气和无组织排放监控点质量浓度为400 mg/m^3)时,B段活性炭仍未出现穿透迹象。表明装填量为400 mg/200 mg的活性炭管饱和和吸附量>12 000 μg ,故选用装填量为400 mg/200 mg的活性炭采样管。

2.3 采集流量的确定

选取4 mg/m^3 的乙腈和丙烯腈混合标准气体以0.2 L/min、0.5 L/min和1.0 L/min的流量采集60 min,经过超声解吸后上机测试。结果表明,3种不同样品采集流量之间吸附效果无明显差异,在实际监测环境条件下,流量设定在0.2 L/min ~

1.0 L/min之间均可。

2.4 温度对样品保存的影响

影响有机物样品保存的重要因素为保存时间和保存温度。分别取21支活性炭采样管,每3支为一组,加入400 μg 乙腈和丙烯腈混合溶液,利用样品加载平台分别以0.1 L/min流量加载2 min,在冰箱中4 $^{\circ}\text{C}$ 下分别放置0 h、24 h、2 d、3 d、4 d、5 d、7 d后,用丙酮-二硫化碳混合溶液(体积比为1:1)超声解吸10 min,上机测定,分别考察不同保存时间和保存温度对乙腈和丙烯腈样品的影响。结果表明,在4 $^{\circ}\text{C}$ 下,样品在3 d之内回收率下降较缓,且回收率仍在80%以上,而从第4天开始回收率大幅下降。故选择保存条件为4 $^{\circ}\text{C}$,3 d内完成分析。

2.5 方法效能验证

配制1.00 mg/L 、2.00 mg/L 、5.00 mg/L 、10.0 mg/L 、20.0 mg/L 和50.0 mg/L 的乙腈和丙烯腈混合标准系列,以质量浓度为横坐标,对应的峰面积响应值为纵坐标绘制标准曲线。得到乙腈回归方程为 $Y = 15.52X + 0.484$,相关系数 $r = 0.9997$;得到丙烯腈回归方程为 $Y = 18.84X - 8.62$,相关系数 $r = 0.9996$ 。10.0 mg/L 的乙腈和丙烯腈标准溶液色谱峰见图1。由图1可见,色谱峰峰形尖锐,分离度好,丙烯腈和乙腈的保留时间分别为7.337 min和7.852 min。

模拟采样体积为30 L,连续测定7次,以4倍的检出限作为测定下限。乙腈和丙烯腈均值分别为0.017 mg/m^3 和0.015 mg/m^3 ,7次测定结果的标准偏差(S)分别为0.0011 mg/m^3 和0.0010 mg/m^3 。按照公式 $\text{MDL} = t \times S$ 计算方法检出限,得到乙腈和丙烯腈检出限均为0.003 mg/m^3 ,测定下限均为0.012 mg/m^3 。

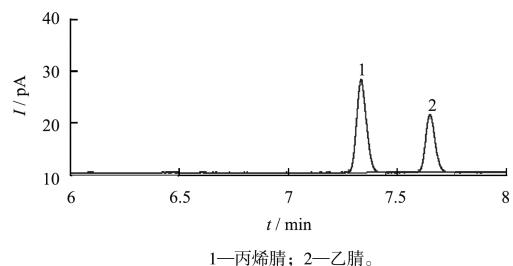


图1 乙腈和丙烯腈标准溶液色谱峰

Fig. 1 Chromatogram of acetonitrile and acrylonitrile standard solution

在3组空白活性炭管中定量加入不同量的乙腈和丙烯腈混合标准溶液,分别模拟 0.333 mg/m^3 、 6.66 mg/m^3 、 20.0 mg/m^3 3个质量浓度水平的环境空气样品,平行试验6次,考察方法的精密度。结果表明,乙腈和丙烯腈6次测定结果的RSD为 $3.4\% \sim 7.0\%$,表明该方法的精密度良好。对上述3个质量浓度水平的模拟环境空气样品做加标回收试验,平行试验6次,乙腈和丙烯腈的平均回收率为 $86.8\% \sim 102\%$,表明该方法的准确度良好。

2.6 干扰及消除

分别选择 10 mg/L 的氯乙烯、正己烷、二硫化碳、丙酮、丙烯醛、甲醇、异丙醇、二氯甲烷、苯、丙烯腈、乙腈、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯混合标准溶液,在1.3条件下测定,考察实验室常见有机溶剂对乙腈和丙烯腈分离的干扰。结果表明,保留时间分别为 3.221 min 、 3.233 min 、 3.714 min 、 4.602 min 、 4.999 min 、 5.525 min 、 5.881 min 、 6.109 min 、 6.467 min 、 7.337 min 、 7.852 min 、 8.350 min 、 10.214 min 、 10.407 min 、 10.558 min 、 11.609 min 、 13.437 min ,在乙腈和丙烯腈出峰位置未见干扰。

2.7 实际样品测定

用 $400\text{ mg}/200\text{ mg}$ 活性炭采样管,在北京某石化公司厂界布设采样点,分别以 0.5 L/min 的流量采集 60 min 实际样品及实际样品加标样,加标量为 $80\text{ }\mu\text{g}$ 。环境空气中未检测到乙腈和丙烯腈,加标样的测定结果见表1。由表1可知,3次测定只在采样管的A段检测到目标物,B段未检出,表明采样管无穿透,且实际样品中乙腈和丙烯腈平均加标回收率分别为 94.9% 和 104% 。

表1 实际样品加标样测定结果

Table 1 Determination results of spiked actual samples

次数	段	加标量 $m/\mu\text{g}$	测定值 $\rho/(\text{mg/m}^3)$		加标回收率/%	
			乙腈	丙烯腈	乙腈	丙烯腈
1	A	80	2.50	2.83	93.8	106
	B	80	0	0	0	0
2	A	80	2.77	2.88	104	108
	B	80	0	0	0	0
3	A	80	2.32	2.64	87.0	99.1
	B	80	0	0	0	0

3 结语

建立了气相色谱同时测定环境空气中乙腈和

丙烯腈的方法,确定了最佳的采样管、解吸液、解吸方式、过滤方式、采样流量,以及饱和吸附量和安全采样体积,方法操作简便,成本较低,普适性强。该方法灵敏度高,精密度与准确度好,可为生态环境监测提供有效支撑。

[参考文献]

- [1] 王长明. 超净高纯乙腈产品开发研究[D]. 上海:华东理工大学,2002.
- [2] 徐永宁. 乙腈的生产技术及市场分析[J]. 炼油与化工,2018,29(5):4-6.
- [3] 国家环境保护局. 大气污染物综合排放标准:GB 16297—1996[S]. 北京:中国标准出版社,1996.
- [4] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 合成树脂工业污染物排放标准:GB 31572—2015[S]. 北京:中国环境科学出版社,2015.
- [5] 卫生部. 工业企业设计卫生标准:TJ 36—79[S]. 北京:中国建筑工业出版社,1980.
- [6] 上海市环境保护局,上海市质量技术监督局. 大气污染物综合排放标准:DB 31/933—2015[S]. 上海:同济大学出版社,2015.
- [7] NIOSH. NIOSH method:1604 Issue 2 Acrylonitrile[S]. Washington D. C.;NIOSH,1994.
- [8] NIOSH. NIOSH method:1606 Issue 3 Acetonitrile[S]. Washington D. C.;NIOSH,1998.
- [9] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 工作场所空气有毒物质测定 第133部分:乙腈、丙烯腈和甲基丙烯腈:GBZ/T 300.133—2017[S]. 北京:人民卫生出版社,2017.
- [10] GWYNETH A. GC-MS air analyser for very low concentration determination of VOCs in indoor and ambient air to method TO-17[J]. International Labmate,2021,46(7):39-41.
- [11] NICK B, GARETH R, DAMIEN R, et al. Identification of trace-level TO-15/TO-17 “Air Toxics” in complex air samples[J]. LC GC North America,2011,2011(S3):20-21.
- [12] 黄璐璐,莫达松,苏云鹏,等. 气相色谱-质谱联用法测定空气中的丙烯腈[J]. 化学分析计量,2017,26(5):40-42.
- [13] 朱亚民. 二阶梯度升温热解吸法测定空气中的微量丙烯腈和乙腈[J]. 化学分析计量,2010,19(2):55-57.
- [14] 李军,李海燕,曹俊程. 低温浓缩-气相色谱/质谱法分析固定污染源废气中的丙烯腈[J]. 环境监控与预警,2017,9(3):24-26.
- [15] 植深晓,张晓淳,潘锦. 气相色谱法测定空气中丙烯腈的方法比对[J]. 东莞理工学院学报,2017,24(3):87-90.
- [16] 梁柳玲,李青倩,章洁文,等. 苏玛罐采样-GC-FID/MS同时测定环境空气中多种VOCs[J]. 环境监测管理与技术,2021,33(1):38-42.
- [17] 黄银芝,高松,盛涛,等. 上海工业区环境空气VOCs预警值及特征物种筛选方法研究[J]. 环境监测管理与技术,2019,31(5):53-56.