

· 监测技术 ·

吹扫捕集 - 气相色谱/质谱法测定水中的乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶

许家慧, 普学伟*, 施艳峰, 觉玉峰

(玉溪市环境监测站, 云南 玉溪 653100)

摘要:水中的乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶经吹扫捕集、解吸后,用HP-VOC毛细管色谱柱进行GC分离,用GC-MS法选择离子模式(SIM)下进行检测,外标法定量。结果表明,选择取样量25 mL,吹扫流量为40 mL/min,吹扫温度为40 °C,吹扫时间为15 min,解吸时间为2 min,解吸温度为200 °C,烘焙时间20 min,乙醛和吡啶质量浓度在0.025~0.60 mg/L之间,丙烯醛和丙烯腈质量浓度在0.002 5~0.10 mg/L之间时,校准曲线呈线性关系,相关系数 $r > 0.995$,乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶的方法检出限分别为0.001 6,0.001 3,0.000 5和0.002 1 mg/L。对3个不同浓度样品进行空白加标实验,测量的回收率为87.8%~114.3%,相对标准偏差($n=6$)为2.51%~10.4%。对3批实际水样进行分析,其中一个废水水样加标回收率为79.2%~103.8%,相对标准偏差($n=6$)为3.04%~6.39%。

关键词:吹扫捕集;气相色谱/质谱法;乙醛;丙烯醛;丙烯腈;吡啶

中图分类号:O657.7⁺⁺; O657.6; X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2015)05-0020-05

Simultaneous Determination of Acetaldehyde, Acrolein, Acrylonitrile and Pyridine in Water by Purge-and-trap-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

XU Jia-hui, PU Xue-wei*, SHI Yan-feng, JUE Yu-feng

(Yuxi Environmental Monitoring Station, Yuxi, Yunnan 653100, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of acetaldehyde, acrolein, acrylonitrile and pyridine in water by purge-and-trap-gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was reported. These compounds were concentrated by purging and trapping followed by desorption before GC-MS measurement using the HP-VOC capillary column for separation and selective ion mode (SIM) for MS detection. External calibration was used for quantification. The following experimental conditions were used: the sampling volume was 25 mL, purging gas flow was 40 mL/min, purging temperature was 40 °C, purging time was 15 min, desorption time was 2 min, desorption temperature was 200 °C, and baking time was 20 min. Under this condition, it was determined that the concentrations of acetaldehyde and pyridine were between 0.025 and 0.60 mg/L, and acrolein and acrylonitrile were between 0.002 5 and 0.10 mg/L. The calibration curve showed good linearity with the correlation coefficient $r > 0.995$. The method detection limits of acetaldehyde, acrolein, acrylonitrile and pyridine were 0.001 6, 0.001 3, 0.000 5 and 0.002 1 mg/L, respectively. The recovery rates ranged between 87.8% and 114.3% in three different spiked levels. The relative standard deviation ($n=6$) was from 2.51% to 10.4%. Three batches of water samples were analyzed. The recovery rates ranged between 79.2% and 103.8% for the waste water, and relative standard deviation ($n=6$) was from 3.04% to 6.39%.

Key words: Purge-and-trap; Gas chromatography-mass spectrometry; Acetaldehyde; Acrolein; Acrylonitrile; Pyridine

乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶具有强致癌、致突变性,易对生态环境系统和人类健康产生危害^[1-2]。地表水中乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶主要来源于合成树脂、合成橡胶制革、造纸、制药等工业废水的排放。我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)对这些指标提出了限值要求^[3]。

目前对其测定方法有顶空气相色谱法(HS-GC)^[4-5]、吹扫捕集-气相色谱法^[6-7]、吹扫捕集

收稿日期:2015-02-02;修订日期:2015-06-28

作者简介:许家慧(1963—),男,工程师,本科,主要从事环境监测工作。

* 通讯作者:普学伟 E-mail: ynhxdey@163.com

-气相色谱/质谱法^[8]、液相色谱法^[9-10]。陆文娟等^[11]人使用吹扫捕集气相色谱法 FID 分析测定水中的乙醛、丙烯醛、丙烯腈,检测范围在 0.020 ~ 0.20 mg/L之间时,方法检出限分别为 0.005, 0.010, 0.001 mg/L。吡啶作为一种介于挥发性和半挥发之间的物质,其前处理方法有直接进样^[12]、顶空^[13]和吹扫捕集^[14]。通过优化不同的实验条件,采用吹扫捕集-气相色谱法/质谱法同时测定水中的乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶,操作简单,结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:6890N/5973N 气相色谱/质谱联用仪;配 25 mL 吹扫管的 Eclipse 4660 吹扫捕集仪。

试剂:甲醇,色谱纯;依云矿泉水;盐酸,优级纯;4-溴氟苯,25 mg/L,溶剂为甲醇;乙醛标样溶液,1 000 mg/L,溶剂为水;丙烯醛标准溶液,10 mg/L,溶剂为水;丙烯腈标准溶液,100 mg/L,溶剂为甲醇;吡啶标准溶液,10 g/L,溶剂为水;100 mg/L乙醛和吡啶工作溶液,10 mg/L丙烯醛和丙烯腈工作溶液的配制由甲醇逐一稀释而得。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 色谱条件

色谱柱:HP-VOC (30 m × 0.200 mm × 1.12 μm, 美国 Agilent 公司);载气:He,1.0 mL/min;进样口温度:220 °C;进样方式:分流进样(分流比为 20:1);程序升温:35 °C 保持 5 min,以 10 °C/min 升到 150 °C,保持 0 min,以 30 °C/min 升到 180 °C,保持 1 min^[15]。

1.2.2 质谱条件

离子源:EI源;离子源温度:230 °C;四级杆温度:150 °C;离子化能量:70 eV;扫描模式:Scan 和 SIM;扫描范围:35 ~ 200 u;溶剂延迟时间:1.9 min;传输线温度:250 °C。

1.2.3 吹扫捕集参数

吹扫气体:高纯氦气;吹扫气体流量:40 mL/min;吹扫温度:40 °C;吹扫时间:15 min;样品进样量:25 mL;解吸温度:200 °C;解析时间:2 min;烘焙温度:240 °C;烘焙时间:20 min。

1.2.4 质谱调谐评价

通过气相色谱进样口导入 25 ng 的 4-溴氟苯 (BFB) 于 GC 中,或将 1.0 mg/L BFB 水溶液作吹

扫捕集,得到 BFB 质谱在扣除背景后,其 m/z 应满足表 1 的要求,否则调谐质谱仪直至符合要求。

表 1 BFB 关键离子丰度标准

质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 15% ~ 40%
75	质量 95 的 30% ~ 80%
95	基峰,100% 相对丰度
96	质量 95 的 5% ~ 9%
173	< 质量 174 的 2%
174	质量 95 的 50% ~ 100%
175	质量 174 的 5% ~ 9%
176	质量 174 的 95% ~ 101%
177	质量 176 的 5% ~ 9%

1.3 试验方法

1.3.1 样品采集与保存

使用 40 mL 带聚四氟乙烯内衬螺口盖的棕色采样瓶采集,采样时往瓶内注满水,加入盐酸使 pH 值 ≤ 2,立即加盖。样品全程在 4 °C 冷藏下保存,采集后应尽快分析,否则应在 4 °C 冰箱中保存,保存时间不超过 7 d。

1.3.2 样品前处理与分析方法

将采集的样品瓶恢复至室温。按照吹扫捕集优化条件、仪器条件和校准曲线进行分析测定,同时做空白试验。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线绘制

使用微量进样针分别移取一定体积的各标准工作溶液于事先装有 40 mL 纯水的样品瓶中,配制成 6 个浓度点的混合标准溶液系列,校准曲线溶液浓度见表 2。立即密闭样品瓶,放入吹扫捕集进样仪,按实验方法测定,从低浓度到高浓度依次进样,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标绘制校准曲线。经吹扫捕集装置进样,色谱柱分离,在 35 ~ 200 u 扫描范围进行质谱全扫描 (Scan),获得乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶的保留时间和色谱图。

表 2 校准曲线溶液浓度

化合物	ρ_1	ρ_2	ρ_3	ρ_4	ρ_5	ρ_6
乙醛	25	50	100	200	400	600
丙烯醛	5.0	10	20	50	100	200
丙烯腈	2.5	5.0	10	20	50	100
吡啶	20	50	100	200	400	600

2.2 目标化合物的定性和定量

在全扫描(Scan)模式下,用谱库检索方式对目标化合物进行定性分析,谱库检索质谱图匹配度高于80%,标准溶液谱图中的相对离子丰度>10%的所有离子,而且相应的定量离子和定性离子的丰度比与标准样品的离子丰度比相差<20%,则可以判断样品中存在这种有机化合物。选择目标化合物合适的定量离子和辅助定量离子,以质谱图选择离子(SIM)扫描模式进行测定,外标法定量。选择离子(SIM)扫描模式TIC见图1。由图1可见,乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶出峰时间分别为2.227,3.318,4.231和10.955 min,均实现基线分离,可准确定量测定。由于乙醛出峰时间较早,碎片离子峰 m/z 44容易受进样时二氧化碳干扰,选择乙醛 m/z 43作为定量离子, m/z 41为辅助定量离子,丙烯醛 m/z 56为定量离子, m/z 55为辅助定量离子,丙烯腈 m/z 53为定量离子, m/z 52为辅助定量离子,吡啶 m/z 79为定量离子, m/z 52、51为辅助定量离子。

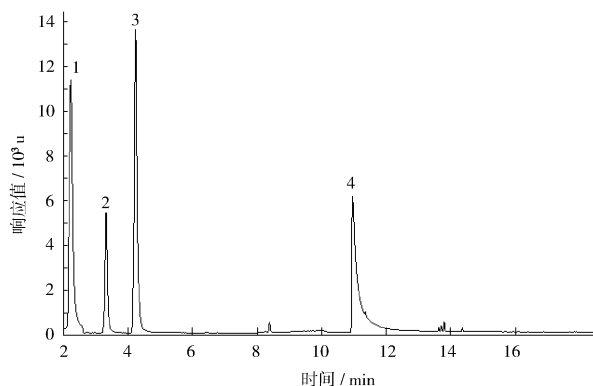


图1 乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶总离子流图

2.3 吹扫捕集条件优化

2.3.1 吹扫流速

一般情况下,吹扫流速越大,吹出的效率越高,但过大的流速会将捕集在吸附剂或冷阱中的分析组分吹落,影响捕集效率^[16]。流速的选择与样品中待测物的浓度、挥发性、样品基质的相互作用及其在捕集管中的吸附作用大小有关,考察30,35,40,45及50 mL/min的流速,发现在40 mL/min以上的流速回收率明显下降,说明吹扫流速太大时会影响样品的捕集,造成样品组分的损失。采用40 mL/min的被测样品吹扫流速,使被测水样在微

孔板上产生均匀气泡,保证吹扫和捕集的效率。

2.3.2 吹扫温度

按照吹扫捕集仪操作规程,选择 ρ_3 标准溶液浓度点作为测定浓度,吹扫时间15 min,考察20,30,40,50及60 °C对乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶响应值的影响,见图2。由图2可见,响应值随着吹扫温度的增加而增大,但随着吹扫温度的增加,吹扫管中被吹扫出的水蒸气含量增加,水管理器不能把吹扫出的水蒸气除去,会导致质谱仪检测器和色谱柱中水分含量过高,影响仪器和色谱柱的使用寿命和稳定性,故选择吹扫温度为40 °C。

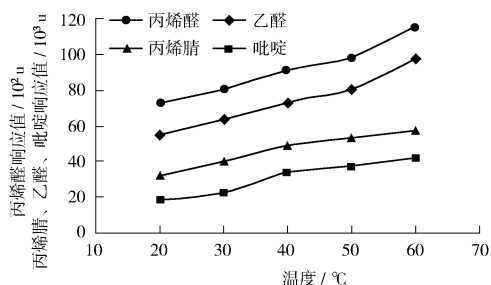


图2 吹扫温度对响应值的影响

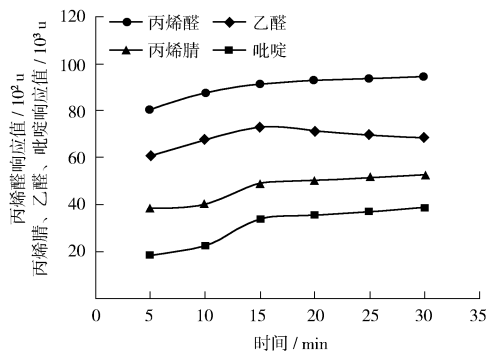


图3 吹扫时间对响应值的影响

2.3.3 吹扫时间

固定吹扫温度40 °C,选择 ρ_3 标准溶液浓度点作为测定浓度,考察5,10,15,20,25及30 min吹扫时间对乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶响应值的影响,见图3。由图3可见,随着吹扫时间增加,沸点相对较高的组分响应值随吹扫时间增加的程度高于沸点较低的组分,在15 min时,响应值大部分达到最大值,而有些组分(如乙醛),随吹扫时间增加响应值有所下降。这是由于随着吹扫时间增加,已吹扫出来的低沸点乙醛从捕集管中被吹走,导致响应值降低,故选择吹扫时间为15 min。

2.3.4 解吸温度和解吸时间

控制吹扫温度为40℃,吹扫时间为15min,考察不同解吸温度和解吸时间对乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶响应值的影响。结果表明,在一定范围内,解吸温度越高越易脱附,且较高的解析温度能更好地将吹扫物质送入气相色谱柱,得到尖锐的色谱峰。解吸时间越长脱附越完全,并趋于稳定。但解吸温度过高,解吸时间过长会造成吸附剂分解,降低吸附剂寿命。为了得到良好的峰形,在确定解吸温度后,解吸时间越短越好。乙醛、丙烯醛、丙烯

腈和吡啶在解吸时间为2min时,脱附率达98%以上,故选择解吸温度200℃,解吸时间2min。

2.4 方法检出限

按照实验方法测定步骤进行7个空白样品测定,计算每种目标化合物的标准偏差 S ,检出限按照公式 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ (t 为置信度99%时的值, $t = 3.143$)计算方法检出限,空白样品中未检出目标物质时,按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定确定方法检出限,测定下限为4倍检出限,见表3。

表3 乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶分析结果

化合物名称	保留时间/min	定量离子(m/z)	辅助定量离子(m/z)	校准曲线	相关系数	线性范围/(mg·L ⁻¹)	检出限/(mg·L ⁻¹)	测定下限/(mg·L ⁻¹)
乙醛	2.227	43	41	$Y = 829.8X - 7288$	0.9996	0.025~0.60	0.0016	0.0065
丙烯醛	3.318	56	55	$Y = 841.5X - 306$	0.9995	0.0025~0.10	0.0013	0.0052
丙烯腈	4.231	53	52	$Y = 5211X - 2125$	0.9995	0.002~0.10	0.0005	0.0020
吡啶	10.955	79	52,51	$Y = 493.2X - 10520$	0.997	0.020~0.60	0.0021	0.0084

2.5 方法精密度和准确度检查

方法选择空白加标浓度低、中、高3个浓度平行测定6次,6次测定的相对标准偏差为2.51%~

10.4%,回收率在87.8%~114.3%之间,结果见表4。

表4 乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶精密度和准确度测定结果^①($n = 6$)

化合物名称	空白/ng	加标浓度1			加标浓度2			加标浓度3			样品测定					地表水源地国标限值/(μg·L ⁻¹)
		ρA/(μg·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%	ρA/(μg·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%	ρA/(μg·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%	1#	2#	3#加标实验			
乙醛	—	25	110.9	3.42	100	95.3	4.34	600	97	3.29	—	—	2.87	80.3	5.97	50
丙烯醛	—	2.5	114.3	10.4	10	93.6	8.96	100	95.8	5.78	—	—	1.22	79.2	6.39	100
丙烯腈	—	2.5	106.7	5.20	10	87.8	3.64	100	103.4	2.67	—	—	—	96.3	3.04	100
吡啶	—	20	105.6	2.51	100	91.3	3.02	600	97.5	3.11	—	—	—	103.8	4.11	200

① 1#、2#、3#单位均为μg/L。

2.6 实际水样测定

将采集好的水样放入吹扫捕集自动进样器,按照实验方法对3批水样进行样品测定,对3#水样进行加标回收实验,加标量为乙醛400ng、丙烯醛40ng、丙烯腈40ng、吡啶400ng,平行测定6次计算相对标准偏差和回收率,相对标准偏差在3.04%~6.39%之间,回收率在79.2%~103.8%之间,见表4。通过与集中式生活用水地表水源地国家标准限值^[3]相比,采集的3个不同水样中除了3#废水乙醛和丙烯醛有检出(但在地表水源地国家标准限值之内),其他指标都没有检出。由此可见,1#和2#水样没有受到乙醛、丙烯醛、丙烯腈和

吡啶的污染,3#水样受乙醛和丙烯醛的污染,但受污染情况较轻。

3 结语

(1)利用吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定水中的乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶,操作简单快速,乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶方法检出限分别为0.0016,0.0013,0.0005和0.0021mg/L,回收率为87.8%~114.3%,相对标准偏差<12%,相关系数>0.995,具有较好的灵敏度;

(2)该法不仅很大程度上避免了乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶在前处理过程中的损失,减少对

环境的污染和分析人员的危害,而且也无溶剂峰干扰,减少分析进样系统的维护成本和维护时间;

(3)用吹扫捕集-气相色谱/质谱法对实际水样进行分析,样品加标回收率在79.2%~103.8%之间,相对标准偏差在3.04%~6.39%之间,准确度和精密度能满足实际水样分析要求。

[参考文献]

[1] 吴银菊,龙加洪,许雄飞,等.水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈3种测定方法的对比[J].环境监测管理与技术,2013,25(2):50-53.

[2] 谢琼.利用气相色谱进行地表水水质吡啶检测[J].辽宁化工,2014,43(5):658-660.

[3] 环境保护总局.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.

[4] 何芸菁.顶空-气相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈[J].福建分析测试,2013,22(6):46-49.

[5] 陈云南,张渝,钱蜀,等.顶空气相色谱法测定水中甲醛、乙醛和丙烯醛[J].四川环境,2014,33(4):70-76.

[6] 龙加洪,谭菊,王燕,等.吹扫捕集-气相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈的方法研究[J].环境科学与管理,2013,38(2):128-132.

[7] 吕桂宾,陈勇,黄龙,等.吹扫捕集-气相色谱法同时测定水中的乙醛、丙烯醛和甲醛[J].中国环境监测,2011,27(6):20-22.

[8] 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.

[9] 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.

[10] 陆梅,王魏.2,4-二硝基苯胂衍生高效液相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛[J].环境监控与预警,2010,2(4):18-20.

[11] 陆文娟,王晋宇,陈玲瑚,等.吹扫捕集-气相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛、丙烯腈[J].理化检验:化学分册,2011,10(3):1214-1215.

[12] 秦宏兵,王逸虹.直接进水样气相色谱法测定饮用水源水中吡啶[J].化学分析与计量,2008,17(2):40-41.

[13] 赖永忠.顶空进样-固相微萃取测定饮用水源水中吡啶[J].岩矿测试,2011,30(5):596-600.

[14] 秦明友,张新申,康莉,等.吹扫捕集-气质联用方法测定水中吡啶[J].皮革科学与工程,2012,22(4):69-71.

[15] 环境保护总局.GB/T 14672-93 水质 吡啶的测定 气相色谱法[S].北京:中国环境标准出版社,1993.

[16] 郑能雄,林华影,柯华,等.吹扫捕集/气相色谱-质谱联用法同时测定水中62种挥发性有机物[J].中国卫生检疫杂志,2010,20(6):1268-1270.

(上接第6页)

[2] 叶香,姜爱军,张军,等.南京市大气能见度的变化趋势及特征[J].气象科学,2011(3):325-331.

[3] 王炳忠,莫月琴,杨云.现代气象辐射测量技术[M].北京:气象出版社,2008.

[4] 饶瑞中.大气中的视觉和大气能见度[J].光学学报,2010(9):2486-2492.

[5] 傅刚,李晓岚,魏娜.大气能见度研究[J].中国海洋大学学报:自然科学版,2009(5):855-862.

[6] 朱保美,周清.PWD20能见度仪的自动观测及使用[J].气象水文海洋仪器,2010(3):20-24.

[7] ADLER-GOLDEN S M, MATTHEW M W, BERK A, et al. Improvements in aerosol retrieval for atmospheric correction[C]// Geoscience and Remote Sensing Symposium, 2008. IGARSS 2008. IEEE International: IEEE, 2008: III-130-III-133.

[8] 朱忠敏,龚威,余娟,等.水平能见度与气溶胶光学厚度转换模型的适用性分析[J].武汉大学学报:信息科学版,2010(9):1086-1090.

[9] 牛志春,姜晟,李旭文,等.江苏省霾污染遥感监测业务化运行研究[J].环境监控与预警,2014,6(5):15-18.

[10] 潘洪密.广州地区大气能见度与颗粒物关系的初探[J].环境监控与预警,2015,7(1):32-36.

[11] 侯东,宋国宝,董燕生,等.TM传感器辐射定标参数精度分析[J].国土资源遥感,2010(4):14-18.

[12] 李旭文,牛志春,王经顺,等.遥感影像反演区域能见度及其

与地面空气质量监测数据一致性研究[J].环境监测管理与技术,2011,23(1):20-27.

[13] USGS. Landsat Missions[EB/OL]. [2015-04-27]. <http://landsat.usgs.gov/index.php>.

[14] NASA. Operational Land Imager (OLI)[EB/OL]. [2015-04-27]. <http://landsat.gsfc.nasa.gov/?p=5447>.

[15] 李学彬,迟如利,徐青山,等.利用PM₁₀和PM_{2.5}反演大气能见度[J].光学技术,2008(4):608-609,612.

[16] ROCHFORD P A, ACHARYA P K, ADLER-GOLDEN S M, et al. Validation and refinement of hyperspectral/multispectral atmospheric compensation using shadowband radiometers[J]. Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions on, 2005, 43(12):2898-2907.

[17] 何立明,王华,阎广建,等.气溶胶光学厚度与水平气象视距相互转换的经验公式及其应用[J].遥感学报,2003(5):372-378.

[18] KAUFMAN Y J, WALD A E, REMER L A, et al. The MODIS 2.1- μm channel-correlation with visible reflectance for use in remote sensing of aerosol[J]. Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions on, 1997, 35(5):1286-1298.

[19] PERKINS T, ADLER-GOLDEN S M, MATTHEW M W, et al. Speed and accuracy improvements in FLAASH atmospheric correction of hyperspectral imagery[J]. Optical Engineering, 2012, 51(11):111707-1-111707-7.

栏目编辑 李文峻