

同时测定水中乙醛、丙烯醛、丙烯腈的方法研究

胡晓璇¹, 刘茜^{*1}, 赵震¹, 蔡美全², 丁萌萌², 常森², 邹本东²

(1.北京市朝阳区生态环境监测中心,北京 100025;2.北京市生态环境监测中心,北京 100048)

摘要:分别建立了直接进样-气相色谱法与吹扫捕集-气相色谱/质谱法同时测定水中乙醛、丙烯醛、丙烯腈的方法。比较了两种方法测定水中 3 种化合物的方法性能和适用性,考察了 4 种不同保存条件对 3 种化合物测定的影响。结果表明,直接进样-气相色谱法测定 3 种化合物的校准曲线相关系数均大于 0.997,检出限为 0.02~0.05 mg/L,加标回收率为 96.7%~112%,相对标准偏差为 1.8%~6.1%;吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定 3 种化合物的校准曲线相关系数均大于 0.999,检出限均为 0.5 $\mu\text{g/L}$,加标回收率为 95.6%~107%,相对标准偏差为 1.2%~3.3%。不同保存条件实验结果显示,用盐酸调节水样 pH ≤ 2 时的保存条件为最优,乙醛、丙烯醛、丙烯腈保存 7 d 浓度变化率分别为 8.1%、7.3%、7.2%。在此保存条件下,两种方法测定地表水样品加标回收率为 88.7%~110%,相对标准偏差为 0.41%~5.85%;地下水样品加标回收率为 86.3%~110%,相对标准偏差为 0.70%~5.65%。直接进样-气相色谱法对仪器配置要求低,测定所需的样品量较少,但该方法的检出限比吹扫捕集-气相色谱/质谱法高出两个数量级。吹扫捕集-气相色谱/质谱法灵敏度更高,检出限更低,定性定量准确可靠,可满足地表水及地下水中痕量乙醛、丙烯醛、丙烯腈的监测需求。

关键词:乙醛;丙烯醛;丙烯腈;直接进样;吹扫捕集;气相色谱/质谱法;保存方法

中图分类号:X132 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)11-0098-07

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0211

Methods for Simultaneous Determination of Acetaldehyde, Acrolein and Acrylonitrile in Water HU Xiao-xuan¹, LIU Qian^{*1}, ZHAO Zhen¹, CAI Mei-quan², DING Meng-meng², CHANG Miao², ZOU Ben-dong² (1. Beijing Chaoyang Municipal Ecological and Environmental Monitoring Center, Beijing 100025, China; 2. Beijing Municipal Ecological and Environmental Monitoring Center, Beijing 100048, China)

Abstract: In this article, we compared the employments of the direct injection method and the purge/trap-GC-MSD method of determining acetaldehyde, acrolein, and acrylonitrile in water. In the meantime, we compared the four different preservatives of acetaldehyde, acrolein, and acrylonitrile in water. The results showed that the correlation coefficients of the three compounds were both greater than 0.997 by using the direct injection method. The detection limit ranged from 0.02 to 0.05 mg/L. The recoveries and relative standard deviations were 96.7%~112% and 1.8%~6.1%, respectively. The correlation coefficients of the three compounds were both greater than 0.999 by using the purge and trap-GC-MSD method. The detection limits were both 0.5 $\mu\text{g/L}$. The recoveries and relative standard deviations were 95.6%~107% and 1.2%~3.3%. The experimental results showed that the storage conditions were optimized when the pH of the water sample was adjusted to ≤ 2 with hydrochloric acid. Using this storage condition, the 7-day concentration changes of acetaldehyde, acrolein and acrylonitrile were 8.1%, 7.3% and 7.2%, respectively. The recoveries and relative standard deviations were 88.7%~110% and 0.41%~5.85% of surface water. The recoveries and relative standard deviations were 86.3%~110% and 0.70%~5.65% of groundwater. Direct injection method is simple and requires less sample. However, the detection limit of the direct injection method was two orders of magnitude higher than the purge and trap-GC-MSD method. With a low detection limit and high recovery, the purge and trap-GC-MSD method can be thus trustable for the ultra-trace analysis of acetaldehyde, acrolein, and acrylonitrile in real water samples such as surface water and groundwater.

Key words: acetaldehyde; acrolein; acrylonitrile; direct injection; purge and trap; GC-MSD; preservation method

收稿日期:2024-04-01;网络首发日期:2024-08-01

作者简介:胡晓璇(1990-),女,北京人,学士,工程师,主要研究方向为环境监测。

通讯作者:刘茜, E-mail:13811915938@qq.com。

引用本文:胡晓璇,刘茜,赵震,等.同时测定水中乙醛、丙烯醛、丙烯腈的方法研究[J].化学试剂,2024,46(11):98-104。

乙醛、丙烯醛是各类合成工业、建筑行业等的主要原料,在药品合成领域也有着很广泛的应用。丙烯腈在制造业、染料及合成树脂、医疗等行业有着广泛应用。乙醛、丙烯醛、丙烯腈均具有高毒性,会对眼睛、上呼吸道等粘膜产生刺激^[1],接触会对人体产生严重危害^[2]。其中,丙烯醛与蛋白质和核酸发生反应,并可能干扰其合成且具有致癌活性,存在潜在致癌风险^[3]。乙醛、丙烯腈为 2B 类致癌物^[4-8]。不仅如此,这 3 种化合物排入环境会对大气、水体造成较为严重的影响,同时也会对人体健康造成危害。国家《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)以及《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中均对这 3 种化合物的标准限值做了明确规定^[9,10]。此外,乙醛在我国第一批优先控制化学品目录中^[11],丙烯腈随后第二批被国家列入优先控制化学品目录中^[12]。因此,对这 3 种化合物开展监测监控尤为重要。

我国《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750—2023)中规定了生活饮用水和水源水中乙醛、丙烯醛的控制及监测标准,推荐使用直接进样-填充柱气相色谱法测定^[13]。《水质丙烯腈和丙烯醛的测定吹扫捕集/气相色谱法》(HJ 806—2016)中规定了对地表水、地下水、海水、生活污水及工业废水中丙烯醛、丙烯腈的控制及监测标准^[14],推荐使用吹扫捕集-气相色谱的方法进行测定。目前缺少 3 种化合物共同测定的方法标准。随着监测技术与仪器的不断发展,又派生出来很多检测方法,如:吹扫捕集-气相色谱法^[3,8]、顶空-气相色谱法^[4,15]、吹扫捕集-气相色谱/质谱法^[6,16]等。目前推荐的方法与快速发展的监测技术相比稍显老旧,也不适合进行痕量分析。因此本文对 GB/T 5750—2023《生活饮用水标准检验方法》^[13]中的实验条件进行了优化及补充,并建立了吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定 3 种化合物的方法,比较了两种方法的性能。同时本文还对保存条件进行了优化比较,筛选出了最优的保存方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890 型气相色谱仪配 FID 氢火焰离子检测器、Agilent 7890-5977 型气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司);Tekmar 吹扫捕集样品浓缩仪(美国 Teledyne Tekmar 公司)。

乙醛、丙烯醛、丙烯腈混标(浓度均为 1 000 mg/L,溶剂水,编号 S-22134-10X)、内标化合物氟苯(浓度为 2 000 mg/L,溶剂水,编号 M-524-IS)(美国 Accu Standard 公司)。实验用水均为超纯水($R \geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 分析条件与方法

1.2.1 直接进样-气相色谱法

气相色谱参数:DB-FFAP 毛细管柱(30 m×0.32 mm×1 μm);升温程序:初始温度 35 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 80 $^{\circ}\text{C}$,再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$;进样口温度 200 $^{\circ}\text{C}$;载气为高纯氮气,分流比 1:1,柱流量 6.0 mL/min;检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$;氢气流量 30 mL/min,空气流量 300 mL/min,尾吹气流量 30 mL/min。

1.2.2 吹扫捕集-气相色谱/质谱法

吹扫捕集参数:吹扫流速 40 mL/min,时间 11 min,干吹扫 1 min;预脱附温度 180 $^{\circ}\text{C}$,脱附温度 190 $^{\circ}\text{C}$,时间 2 min;烘烤温度 200 $^{\circ}\text{C}$,时间 6 min。

气相色谱参数:DA-624 毛细管柱(30 m×0.25 mm×1 μm)。柱箱温度 35 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min;进样口温度 220 $^{\circ}\text{C}$,载气高纯氮气,载气流量 1.0 mL/min,分流比 30:1。

质谱参数:进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$;采用 EI 离子源,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,电离能量 70 eV; m/z :35~270 amu;溶剂延迟 2 min;扫描方式为选择离子扫描(SIM),见表 1。

表 1 目标化合物选择离子扫描表

化合物名称	时间/min	定量离子 m/z	定性离子 m/z
乙醛	2.0~7.0	29	44, 62, 64
丙烯醛	7.0~9.0	27	56, 61, 96
丙烯腈	9.5~11.0	53	52, 61, 88, 96
氟苯	11.0~15.0	96	70, 95, 130

1.3 样品采集与保存

用 40 mL VOC 棕色玻璃瓶采集水样,水样充满整瓶,无气泡,用盐酸调节 $\text{pH} \leq 2$,用带聚四氟乙烯垫片螺纹盖盖好,4 $^{\circ}\text{C}$ 以下避光保存,待测。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线与检出限

用超纯水稀释乙醛、丙烯醛、丙烯腈混合标准溶液,分别配制成浓度为 0.05、0.2、0.5、0.7、

1.0、1.5、3.0、5.0 mg/L 的高浓度标准系列和浓度为 1.0、2.5、5.0、10、25、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的低浓度标准系列。高浓度标准系列用直接进样-气相色谱法测定,以峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标绘制标准曲线。低浓度标准系列用吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定,以目标物响应值与内标物响应值之比为纵坐标,质量浓度为横坐标绘制标准曲线。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)用空白加标的方式进行检出限的测定^[17]。用直接进样-气相色谱法对 0.06 mg/L 的空白加标水样平行测定 7 次,得到乙醛、丙烯醛、丙烯腈的检出限分别为 0.02、0.02、0.05 mg/L,测定下限分别为 0.08、0.08、0.20 mg/L。用吹扫捕集-气相色谱/质谱法对 2.5 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标水样平行测定 7 次,乙醛、丙烯醛、丙烯腈的检出限均为 0.50 $\mu\text{g/L}$,测定下限均为 2.0 $\mu\text{g/L}$ 。

表 2 乙醛、丙烯醛、丙烯腈标准曲线及检出限

Tab.2 Standard curve and detection limit of acetaldehyde, acrolein and acrylonitrile

化合物	项目	直接进样-气相色谱法	吹扫捕集-气相色谱/质谱法	顶空-气相色谱法	吹扫捕集-气相色谱法
乙醛	相关系数 r	0.999 1	0.999 8	0.999 7	0.999 1
	回归方程	$y = 4.602\ 70x$	$y = 0.085\ 378x + 0.018\ 878$	$y = 1.494x + 0.024$	$y = 0.055\ 04x - 0.34$
	线性范围/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.06~5.0	0.001~0.2	0.01~3.0	0.01~5.0
	检出限/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.02	0.000 5	0.05	0.005
丙烯醛	相关系数 r	0.997 2	0.999 6	0.999 5	0.999 7
	回归方程	$y = 0.867\ 463x$	$y = 0.006\ 935x - 0.000\ 055$	$y = 0.657x + 0.017$	$y = 0.039\ 90x + 0.15$
	线性范围/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.06~5.0	0.001~0.2	$y = 0.657x + 0.017$	0.01~5.0
	检出限/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.05	0.000 5	0.05	0.005
丙烯腈	相关系数 r	0.999 6	0.999 2	0.999 5	0.999 9
	回归方程	$y = 8.640\ 74x$	$y = 0.086\ 188x - 0.001\ 751$	$y = 2.622x - 0.037$	$y = 0.510\ 7x + 0.046$
	线性范围/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.06~5.0	0.001~0.2	0.01~3.0	0.01~5.0
	检出限/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.02	0.000 5	0.01	0.004

2.2 精密度和正确度比较

用直接进样-气相色谱法及吹扫捕集-气相色谱/质谱法两种方法测定空白加标样品并计算加标回收率及相对标准偏差。在空白样品中分别加入配制好的 3 种不同浓度系列的乙醛、丙烯醛、丙烯腈混合标准溶液使用液,每个质量浓度的加标样品平行处理 6 份,测定结果详见表 3。从表 3 中可以看出,直接进样-气相色谱法测定中,3 种目标化合物的加标回收率范围为 96.7%~112%,重复测定的相对标准偏差为 1.8%~6.1%。吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定 3 种目标化合物的加标回收率范围为 95.6%~107%,相对标准偏差为 1.2%~3.3%。

本文分别选取与文献中现有方法:顶空-气相

与文献中其他两种检测方法:顶空-气相色谱法^[10]、吹扫捕集-气相色谱法^[8]比较可知,乙醛、丙烯醛、丙烯腈均线性良好,但吹扫捕集-气相色谱/质谱法线性范围明显更低,与其他 3 种方法相比低一个数量级。直接进样-气相色谱法和顶空-气相色谱法检出限高于吹扫捕集-气相色谱法一个数量级,高于吹扫捕集-气相色谱/质谱法两个数量级。

相比顶空进样法和直接进样法,吹扫捕集进样法的捕集管可以更好地富集目标物,从而提高分析的灵敏度。因此吹扫捕集的方法更适合低浓度样品的检测与分析。4 种方法均能满足线性要求,但吹扫捕集-气相色谱/质谱法曲线浓度范围更低、线性更好、检出限更低,测定下限更能满足 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》^[9]对地表水中这 3 种化合物的标准限值要求。结果详见表 2。

色谱法^[10]和吹扫捕集-气相色谱法^[8]中相近浓度的加标样品进行比较。比较结果详见表 4。比较可知 4 种方法均在自己适用的浓度范围内有着较为良好的加标回收率和精密度的。但直接进样法基体效应大,灵敏度差,顶空进样法不能对目标物进行有效富集,因此不适合分析痕量浓度的实际样品。吹扫捕集法相比较直接进样法和顶空进样法而言有更高的灵敏度和更低的测定范围。相较吹扫捕集-气相色谱法而言吹扫捕集-气相色谱/质谱法有着更为优越的精密度和加标回收率整体更为稳定。这是因为气相色谱/质谱仪有着强大的分离能力,质谱对于未知化合物的鉴定能力十分优越,并且具有非常高的灵敏度。

表 3 乙醛、丙烯醛、丙烯腈空白加标回收率及精密度

Tab.3 Recovery and precision of acetaldehyde, acrolein and acrylonitrile with blank standard

化合物	直接进样-气相色谱法				吹扫捕集-气相色谱/质谱法			
	加标浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	实测平均值/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率/ %	RSD/ %	加标浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	实测平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率/ %	RSD/ %
乙醛	0.200	0.21	103	6.12	5.00	4.80	96.0	2.19
	1.00	1.12	112	2.31	30.0	28.7	95.6	2.73
	5.00	4.93	98.6	2.78	150	152	101	1.21
丙烯醛	0.50	0.49	98.4	4.15	5.00	5.18	104	1.18
	1.00	1.08	108	2.60	30.0	30.4	101	2.73
	5.00	4.84	96.7	3.81	150	148	98.7	1.67
丙烯腈	0.20	0.20	100	5.39	5.00	5.37	107	1.70
	1.00	1.05	105	3.62	30.0	30.1	100	3.31
	5.00	5.04	101	1.76	150	149	99.0	1.89

表 4 乙醛、丙烯醛、丙烯腈方法回收率及精密度比较

Tab.4 Comparison of recoveries and precision of acetaldehyde, acrolein and acrylonitrile

化合物	直接进样-气相色谱法 加标浓度 0.2 mg/L		吹扫捕集-气相色谱/质谱法 加标浓度 5.0 $\mu\text{g/L}$		顶空-气相色谱法 ^[10] 加标浓度 0.2 mg/L		吹扫捕集-气相色谱法 ^[8] 加标浓度 50 $\mu\text{g/L}$	
	加标回收率/%	RSD/%	加标回收率/%	RSD/%	加标回收率/%	RSD/%	加标回收率/%	RSD/%
乙醛	103	6.12	96.0	2.19	101	3.8	92.1	2.6
丙烯醛	98.4	4.15	104	1.18	93.2	2.6	95.1	3.1
丙烯腈	100	5.39	107	1.70	99.6	3.4	91.6	2.3

2.3 样品保存条件

乙醛、丙烯醛化学性质活泼,不稳定,易挥发,丙烯腈也具有较强烈的挥发性,因此实际样品的保存及测定时间尤为重要。本文运用直接进样-气相色谱法和吹扫捕集-气相色谱/质谱法两种检测方法,采用 4 种不同的保存条件对高、低 4 种不同浓度的空白加标样品进行了 7 d 内 5 个不同时间段的实验分析。

选取 0.7、3.0 mg/L 浓度进行空白水样加标,用直接进样-气相色谱法进行分析;选取 0.01、0.1 mg/L 浓度进行空白水样加标,用吹扫捕集-气相色谱/质谱法进行分析。每组样品平行重复 3 次,取平均值后进行计算。保存条件分别为 4℃ 冷藏保存、4℃ 冷藏并添加 25 mg 抗坏血酸(4℃+AA)、4℃ 冷藏并用盐酸调节 pH≤2(4℃+HCl)、4℃ 冷藏并添加抗坏血酸且同时用盐酸调节 pH≤2(4℃+AA+HCl)。通过对 4 组浓度、4 种不同保存方法 0、0.5、3、5、7 d 的检测,对 4 种浓度的变化率进行了平均值的归一化统计,分析结果详见图 1、图 2。

通过实验结果结合图 1 可知,保存条件为 4℃ 冷藏时,乙醛 7 d 内加标量下降率为 17.4%,丙烯醛为 20.6%,丙烯腈为 14.3%;保存条件为 4℃ 冷藏并添加抗坏血酸保存时乙醛 7 d 内加标

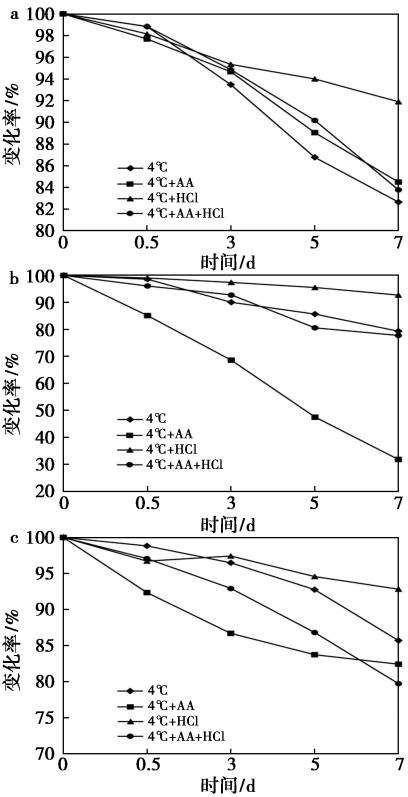


图 1 乙醛(a)、丙烯醛(b)、丙烯腈(c)加标浓度时间变化

Fig.1 Concentration of acetaldehyde (a), acrolein (b) and acrylonitrile (c) changed over time

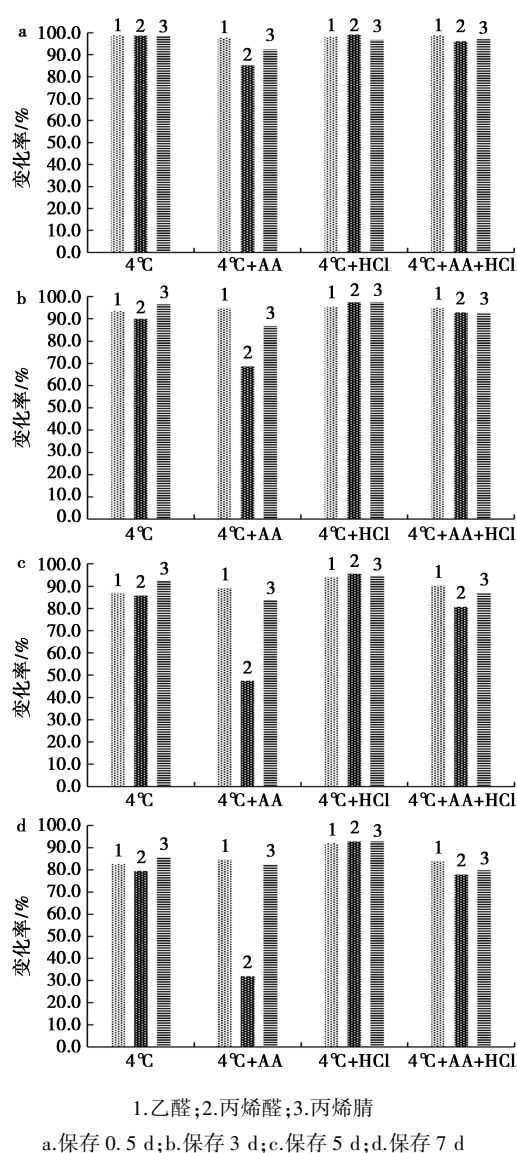


图 2 不同保存条件下乙醛、丙烯醛、丙烯腈变化率测定结果

Fig.2 Results of changing rates of acetaldehyde, acrolein and acrylonitrile under different storage conditions
量下降率为 15.5%, 丙烯醛为 68.1%, 丙烯腈为 17.6%; 保存条件为 4 °C 冷藏并用盐酸调节 pH ≤

2 的保存时乙醛 7 d 内加标量下降率为 8.1%, 丙烯醛为 7.3%, 丙烯腈为 7.2%; 保存条件为 4 °C 冷藏并添加抗坏血酸且同时用盐酸调节 pH ≤ 2 时乙醛 7 d 内加标量下降率为 16.2%, 丙烯醛为 22.2%, 丙烯腈为 20.3%。

由图 2 可知在相同时间相同保存条件下丙烯醛最不稳定, 尤其是在 4 °C 冷藏并添加抗坏血酸的保存条件下。其余两种化合物在该保存条件下也是衰减最厉害的。在 4 °C 冷藏并添加抗坏血酸且同时用盐酸调节 pH ≤ 2 的保存条件下 3 种化合物相对稳定, 该条件优于 4 °C 冷藏的保存条件, 明显优于 4 °C 冷藏并添加抗坏血酸的保存条件。这说明虽然抗坏血酸有抗氧化的作用, 但在中性环境中明显不适合作为乙醛、丙烯醛及丙烯腈 3 种化合物的保存剂使用; 在酸性环境下 (pH ≤ 2) 保存效果有所提升。相比之下 4 种保存条件中加标浓度变化率最小, 使 3 种化合物最稳定的保存条件是 4 °C 冷藏并用盐酸调节 pH ≤ 2 的保存条件。在该条件下 3 种化合物 7 d 内变化率均小于 10%, 更为适合 3 种化合物的保存。样品需要尽快分析, 最好在 7 d 之内完成。

对实际样品用 4 °C 冷藏并用盐酸调节 pH ≤ 2 的保存方法进行保存后再上机分析, 两种水体的加标回收率均在 89% ~ 110% 之间, 回收率良好。相比较而言吹扫捕集-气相色谱/质谱法具有更好的精密性及更稳定的加标回收率, 且适用于分析更低浓度的加标样品。将上述结果与相同方法文献[6]中加标浓度相近但未加入保存剂的地表水、地下水样品进行比较。本文实验结果与文献结果的加标回收率均良好, 但本文相对标准偏差结果明显优于文献结果。这表明, 加入保存剂后实际样品中的 3 种化合物得到了很好的固定, 使得分析结果更为稳定, 精密性更好。详细结果见表 5。

表 5 乙醛、丙烯醛、丙烯腈添加保存剂后加标回收率比较

Tab.5 Comparison of recoveries of acetaldehyde, acrolein and acrylonitrile preservatives added standard

化合物	本文					文献[6]				
	地表水			地下水		地表水			地下水	
	加标浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率/ %	RSD/ %	加标回收率/ %	RSD/ %	加标浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标回收率/ %	RSD/ %	加标回收率/ %	RSD/ %
乙醛	5.00	104	4.3	97.8	1.5	50.0	97.3	8.9	91.9	8.5
	50.0	88.7	2.8	89.9	0.7	100.0	97.2	7.5	91.5	7.6
丙烯醛	5.00	99.7	3.8	97.1	1.7	50.0	96.1	9.5	103	8.6
	50.0	91.8	4.9	86.3	3.6	100.0	95.5	8.5	103	8.1
丙烯腈	5.00	106	1.2	106	1.2	50.0	99.4	3.2	100	1.8
	50.0	110	0.4	110	0.7	100.0	99.1	2.5	101	2.4

2.4 实际样品测定

本文选取了地表水、地下水两种不同水体进行实际样品的测定。采取用 4℃ 冷藏并用盐酸调节 pH≤2 的保存方法对实际样品进行保存。对直接进样-气相色谱法与吹扫捕集-气相色谱/质谱法两种方法分别选取了两组浓度进行测试。每组浓度测试 3 个实际样品,结果取平均值。详细结果见表 6、7。通过实验结果可知,直接进样-气相色谱法测定地表水体加标回收率区间为 90.9%~96.0%,相对标准偏差区间为 1.10%~

5.85%;测定地下水体加标回收率区间为 89.8%~102%,相对标准偏差区间为 1.02%~5.68%。吹扫捕集-气相色谱/质谱法测定地表水体加标回收率区间为 88.7%~110%,相对标准偏差区间为 0.41%~4.90%;地下水体加标回收率区间为 86.3%~110%,相对标准偏差区间为 0.70%~1.65%。在优化后的保存条件下,两种方法在各自的测定范围内均有良好的加标回收率及精密度,均可满足地表水及地下水的监测需求。且吹扫捕集-气相色谱/质谱法拥有更好的精密度,更适合分析痕量样品。

表 6 乙醛、丙烯醛、丙烯腈地表水实际样品加标回收率及精密度

Tab.6 Recovery and precision of acetaldehyde, acrolein and acrylonitrile surface water samples

化合物	本底值/ (mg·L ⁻¹)	直接进样色谱法				吹扫捕集质谱法			
		加标浓度/ (mg·L ⁻¹)	平均值/ (mg·L ⁻¹)	加标回收率/ %	RSD/ %	加标浓度/ (μg·L ⁻¹)	平均值/ (μg·L ⁻¹)	加标回收率/ %	RSD/ %
乙醛	ND	0.500	0.460	91.9	5.67	5.00	5.18	104	4.25
	ND	3.00	2.74	91.4	1.18	50.0	44.3	88.7	2.84
丙烯醛	ND	0.500	0.458	91.6	5.85	5.00	4.99	99.7	3.75
	ND	3.00	2.88	96.0	4.97	50.0	45.9	91.8	4.90
丙烯腈	ND	0.500	0.475	94.9	1.24	5.00	5.31	106	1.18
	ND	3.00	2.73	90.9	1.10	50.0	54.8	110	0.41

表 7 乙醛、丙烯醛、丙烯腈地下水实际样品加标回收率及精密度

Tab.7 Recovery rate and precision of acetaldehyde, acrolein and acrylonitrile groundwater samples

化合物	本底值/ (mg·L ⁻¹)	直接进样色谱法				吹扫捕集质谱法			
		加标浓度/ (mg·L ⁻¹)	平均值/ (mg·L ⁻¹)	加标回收率/ %	RSD/ %	加标浓度/ (μg·L ⁻¹)	平均值/ (μg·L ⁻¹)	加标回收率/ %	RSD/ %
乙醛	ND	0.500	0.468	93.6	4.27	5.00	4.89	97.8	1.51
	ND	3.00	2.70	89.8	2.00	50.0	45.0	89.9	0.73
丙烯醛	ND	0.500	0.510	102	3.30	5.00	4.86	97.1	1.65
	ND	3.00	2.91	97.1	5.65	50.0	43.1	86.3	3.57
丙烯腈	ND	0.500	0.469	93.8	5.58	5.00	5.29	106	1.19
	ND	3.00	2.75	91.5	1.02	50.0	54.8	110	0.70

3 结论

直接进样-气相色谱法测定乙醛的检出限为 0.02 mg/L、丙烯醛为 0.05 mg/L、丙烯腈为 0.02 mg/L,吹扫捕集-气相色谱/质谱法乙醛、丙烯醛、丙烯腈的检出限均为 0.5 μg/L,两种方法测定乙醛、丙烯醛、丙烯腈的校准曲线相关系数均大于 0.995,加标回收率均可达到 95%~115%,重复测定的相对标准偏差均低于 10%。

相比较于吹扫捕集-气相色谱/质谱法,直接进样-气相色谱法所需设备简单,设备价格低廉,更好维护,但该方法进样方式为直接进样,长期大量分析样品会造成柱流失,使得分离效果变差,并会对气相色谱仪的寿命有所影响。且该方法灵敏

度低,不适合痕量浓度样品的分析。吹扫捕集-气相色谱/质谱法仪器设备成本较高,维护费用较大,但该方法具有很高的灵敏度与优越的精密度。地表水、地下水水体中乙醛、丙烯醛、丙烯腈的限制浓度低,因此吹扫捕集-气相色谱/质谱法更适合进行实际水样的痕量分析。吹扫捕集气相色谱/质谱法自动化程度高,可以大批量分析样品,且相比较直接进样-气相色谱法的 FID 氢火焰检测器来讲更为安全。两种方法的原理不同,但气相色谱/质谱法不会受到水体中系统峰或方法中溶剂峰的影响,大大提高了稳定性和可操作性。

在保存条件的对比实验中显示用盐酸调节 pH≤2 的保存方法回收率最好,7 d 内 3 种物质的

回收率下降比值区间为 7.2%~8.1%,更为适合 3 种化合物的保存。在地表水体与地下水体的分析实验中显示,在该保存条件下,两种水体加标回收率区间均在 85%~110%范围内,相对标准偏差均小于 6.0%。均可满足实际样品的测定需求。总体上相比而言,吹扫捕集-气相色谱/质谱法拥有更好的精密度,加标量更低,更适合痕量样品的检测分析。

参考文献:

- [1] GILBERT N L, GUAY M, MILLER J D, et al. Levels and determinants of formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein in residential indoor air in Prince Edward Island, Canada [J]. *Environ. Res.*, 2005, **99**(1): 11-17.
- [2] 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, **2**(5): 128-132.
- [3] CUSTODIO-MENDOZA, AJA-MACAYA J A, VALENTE J, et al. Determination of malondialdehyde, acrolein and four other products of lipid peroxidation in edible oils by gas-diffusion microextraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *J. Chromatogr. A*, 2020, **16**(27): 461-491.
- [4] 郑锦辉, 李津津. 顶空气相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶[J]. *贵州师范大学学报*, 2016, **34**(3): 85-88.
- [5] 吴银菊, 龙加洪, 许雄飞, 等. 水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈 3 种方法的对比[J]. *环境监测管理与技术*, 2013, **(2)**: 50-53.
- [6] 郭倩, 秦迪岚, 伍齐, 等. 吹扫捕集气质联用法同时测定水中氯乙烯、乙醛、丙烯醛、丙烯腈、吡啶和松节油[J]. *中国环境监测*, 2016, **32**(3): 115-119.
- [7] 朱月芳, 朱剑禾. 生活饮用水及其水源水中乙醛的气相色谱法测定[J]. *污染防治技术*, 2010, **23**(5): 81-83.
- [8] 朱丽菊, 王宇凯, 张涇凯. 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验证[J]. *供水技术*, 2023, **17**(1): 54-56.
- [9] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准: GB 3838—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002-04-28.
- [10] 国家市场监督管理总局(国家标准化管理委员会). 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022, 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022-03-15.
- [11] 环境保护部, 工业和信息化部, 国家卫生和计划生育委员会. 关于发布《优先控制化学品名录(第一批)》的公告: 优先控制化学品名录(第一批)[Z]. 北京: 环境保护部办公厅, 2017-12-28.
- [12] 生态环境部, 工业和信息化部, 国家卫生健康委员会. 关于发布《优先控制化学品名录(第二批)》的公告: 优先控制化学品名录(第二批)[Z]. 北京: 生态环境部办公厅, 2020-11-02.
- [13] 国家市场监督管理总局(国家标准化管理委员会). 生活饮用水标准检验方法: GB/T 5750.1~5750.13—2023, 生活饮用水标准检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023-03-17.
- [14] 中华人民共和国国家环境保护部. 水质 丙烯腈和丙烯醛的测定 吹扫捕集/气相色谱法: HJ809HJ806—2016, 水质 丙烯腈和丙烯醛的测定 吹扫捕集/气相色谱[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016-06-24.
- [15] 李少飞, 姜丽丽. 顶空气相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈[J]. *化学工程师*, 2023, **334**(7): 35-37.
- [16] 罗毅, 姜建彪, 常青. 顶空-气相色谱法与吹扫捕集-气质联用法测定水中乙醛、丙烯醛、丙烯腈、吡啶的方法比较[J]. *河北工业科技*, 2017, **34**(3): 208-213.
- [17] 中华人民共和国国家环境保护部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020, 环境监测分析方法标准制订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020-12-29.