

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

李军,李海燕,曹俊程

(连云港市环境监测中心站,江苏 连云港 222001)

摘要:建立了固定污染源废气中丙烯腈的气袋采样-低温浓缩-气相色谱/质谱分析方法。结果表明,该法在丙烯腈质量浓度 $16.1 \sim 4\,050 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内具有良好的线性,相关系数 $R^2 > 0.999$,检出限为 $9.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$,回收率、日内与日间精密度均符合质控要求,能够满足废气中丙烯腈分析的要求。

关键词:丙烯腈;气袋;低温浓缩;气相色谱/质谱法

中图分类号:X832;O657.7⁺¹

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2017)03-0024-03

Determination of Acrylonitrile Emissions from Stationary Sources Using Cryogenic Pre-concentration Followed by GC/MS

LI Jun, LI Hai-yan, CAO Jun-cheng

(Lianyungang Municipal Environmental Monitoring Center Station, Lianyungang, Jiangsu 222001, China)

Abstract: This study established a method for the determination of acrylonitrile using cryogenic pre-concentration followed by GC/MS. The results showed that acrylonitrile was in good linearity within $16.1 \sim 4\,050 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and the correlation coefficient was larger than 0.999. The detection limit was $9.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Meanwhile, the average recovery, the with-in day and inter-day RSDs also met the requirements of quality control. The recoveries of spiked samples were between 86.9% and 105.3%, which were stable enough to realize extensive use.

Key words: Acrylonitrile; Air bag; Cryogenic pre-concentration; GC/MS

丙烯腈属大众基本有机化工产品,是三大合成材料(合成纤维、合成橡胶、塑料)的重要原料^[1],在有机合成工业和人民经济生活中用途广泛。其为可疑致癌物,是我国控制排放的污染物之一。我国检测固定污染源废气中的丙烯腈的标准方法为《固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法》(HJ/T 37—1999),该法在采集废气样品时易受样品浓度和湿度影响,且萃取剂二硫化碳毒性大,易对环境造成二次污染^[2]。目前,对废气中丙烯腈的采集多采用热脱附法^[3-4]。热脱附法依靠特定吸附剂对丙烯腈进行捕捉,避免了有机溶剂的使用,但其吸附剂容量有限,废气浓度高时吸附剂易穿透,且当废气中含有酸、碱、氧化剂等时,会对吸附剂造成不可逆转的损坏。现采用气袋采样,建立液氮低温浓缩-气相色谱/质谱联用测定废气中丙烯腈的方法,有效避免吸附效率、吸附容量和解析效率等方面的问题^[5]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890B/5977型气相色谱/质谱仪(Agilent公司,美国);7032AB-L型自动进样器(Entech公司,美国),配液氮低温浓缩装置;1和10L的Tedla气体采样袋(聚氟乙烯材质,德霖有限公司)。

丙烯腈溶液(分析纯);制冷剂液氮;高纯氮气(99.999%);高纯氦气(99.999%)。

1.2 气相色谱/质谱仪的条件

气相色谱条件:进样口温度 $220 \text{ }^\circ\text{C}$;分流比 10:1;载气为高纯氦气;AB-5 MS 色谱柱($60 \text{ m} \times 320 \mu\text{m} \times 1.00 \mu\text{m}$);柱流量 $1.5 \text{ mL}/\text{min}$;程序升温: $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 2 min,以 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$,再以 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 2 min;传输线温

收稿日期:2016-12-28;修订日期:2017-01-18

作者简介:李军(1974—),男,高级工程师,本科,主要从事环境监测与管理等工作。

度 230 ℃。

质谱条件:EI 源;离子源温度为 230 ℃;四级杆温度为 150 ℃;采用全扫描方式,扫描范围为 35 ~ 100 u;溶剂延迟 0 min;增强型 MassHunter 化学工作站。

1.3 样品采集

参照文献[6]进行。采样结束后,气袋样品避光保存,8 h 之内进样分析。

1.4 样品处理

液氮低温浓缩装置的冷阱为空冷阱,未装填任何吸附剂。将气袋中的样品通过 5.0 mL 定量环导入系统中进行浓缩。随后对冷阱进行高温解吸,将样品转入气相色谱质谱仪中进行分析。

1.5 丙烯腈定性定量方法

通过总离子流图中丙烯腈的保留时间、定量离子及辅助定性离子对目标化合物进行定性分析,提取特征离子 53 (m/z),外标法进行定量分析。目标化合物的总离子图如图 1 所示。

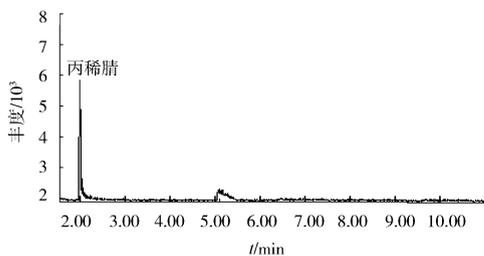


图 1 丙烯腈总离子图

1.6 丙烯腈标准气体的配制

在 1 L Tedla 气体采样袋中充入高纯氮气,用微量进样器准确量取一定量的丙烯腈溶液 (20 ℃ 时 1 μL 丙烯腈为 0.81 mg) 注入其中^[7],待丙烯腈完全挥发后制得一定浓度的丙烯腈标准气体,再用高纯氮气逐次稀释成所需浓度。

2 结果与讨论

2.1 液氮低温浓缩条件的优化

现设定样品冲洗时间为 1 min,六通阀温度为 100 ℃,传输线温度为 100 ℃,以 324 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的丙烯腈标气为研究对象,对冷凝温度与冷凝时间、解吸温度与解吸时间进行优化。

2.1.1 冷凝温度与冷凝时间

固定其他条件,对不同冷凝温度 (-160 ~

-100 ℃) 下丙烯腈的峰面积进行比较,结果如图 2 所示。在 -140 ~ -100 ℃ 范围内,丙烯腈的峰面积随冷凝温度的降低而增大,而当冷凝温度降至 -140 ℃ 时,再继续降温丙烯腈峰面积基本保持不变。因此,冷凝温度最终设定为 -140 ℃。

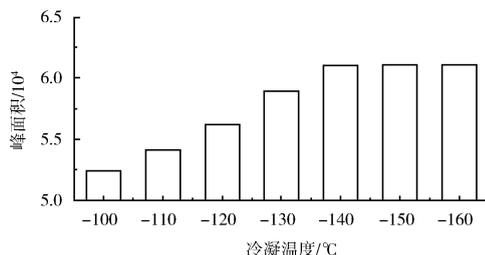


图 2 冷凝温度对丙烯腈峰面积的影响

设定冷凝温度为 -140 ℃,在 2 ~ 6 min 范围内考察冷凝时间对峰面积的影响,结果如图 3 所示。随冷凝时间的延长,丙烯腈的峰面积逐渐增大,4 min 时峰面积达到最大,进一步延长冷凝时间,峰面积无显著变化。故冷凝时间确定为 4 min。

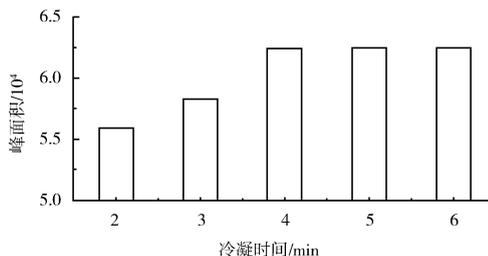


图 3 冷凝时间对丙烯腈峰面积的影响

2.1.2 解吸温度与解吸时间

对不同解吸温度 (70 ~ 95 ℃) 下的丙烯腈峰面积进行比较,结果见图 4。结果表明,解吸温度为 85 ℃ 时,丙烯腈的峰面积达到最大值,即最大程度实现了丙烯腈的热解吸。故确定解析温度为 85 ℃。

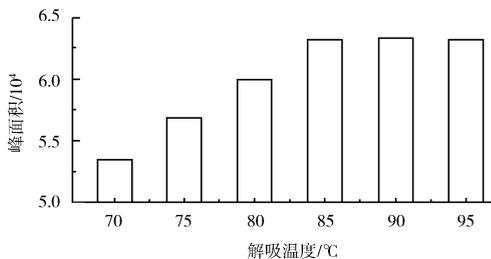


图 4 解吸温度对丙烯腈峰面积的影响

对不同解吸时间下丙烯腈的峰面积进行比较, 结果见图5。由图5可知, 解吸时间为2 min时, 丙烯腈峰面积达到最大, 解吸时间进一步延长, 峰面积无显著上升, 且峰形也有所展宽。故确定解吸时间为2 min。

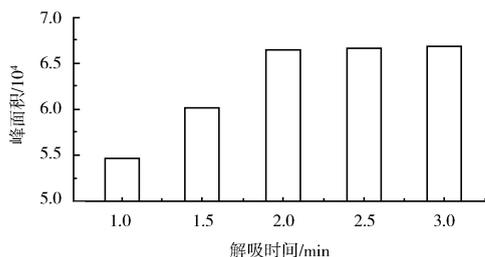


图5 解吸时间对丙烯腈峰面积的影响

2.2 方法评价

2.2.1 线性范围和检出限

在优化条件下, 测定丙烯腈的线性范围, 结果显示, 在丙烯腈质量浓度 $16.1 \sim 4\ 050 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内, 方法线性良好, 拟合方程 $y = 137.08x + 1\ 367.4$, 相关系数 $R^2 = 0.999\ 3$, 能够保证定量结果的准确性。

取质量浓度约为检出限2~5倍的丙烯腈气样 ($40.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 平行测定7次, 计算标准偏差 (S), 根据 $\text{MDL} = S \times t_{(n-1, 0.99)}$ [8] 得方法检出限为 $9.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2.2.2 精密度与回收率

选择质量浓度为 $16.1, 161$ 和 $1\ 610 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的丙烯腈标气测定该方法的精密度和回收率, 精密度分为日内与日间精密度, 日内精密度以一天内平行测定7次结果的相对标准偏差表示, 日间精密度以一天测定一次, 连续测定7天结果的相对标准偏差表示, 结果显示, 监测结果均符合分析要求(见表1)。

表1 回收率和精密度

标气/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	回收率/%	日内 RSD/%	日间 RSD/%
16.1	89.2	3.59	4.21
161	92.1	3.25	4.52
1 610	95.8	3.41	3.66

2.3 实际样品测定与加标回收

采集某5个企业排气筒排放的废气(1#、2#、3#、4#、5#)至 Tedla 气袋, 按照优化的方法进行样

品中丙烯腈的分析和加标回收实验, 结果见表2。结果显示, 回收率为 $86.9\% \sim 105.3\%$, 证明该法能满足实际样品丙烯腈测试的要求。

表2 实际样品丙烯腈回收率测定

排气筒	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$		加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	回收率/%
	加标前	加标后		
1#	50.2	87.1	42.3	87.2
2#	—	18.1	20.2	89.6
3#	20.9	38.7	20.2	88.1
4#	103	209	122	86.9
5#	266	522	243	105.3

3 结语

建立了测定固定污染源废气中丙烯腈的气袋采样-低温浓缩-气相色谱/质谱分析法, 并对液氮低温浓缩条件进行了优化。在优化条件下, 方法检出限能够达到 $9.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 在丙烯腈质量浓度 $16.1 \sim 4\ 050 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围内, 具有良好的线性关系, 相关系数 $R^2 > 0.999$, 回收率、日内与日间精密度均符合质控要求。此外, 实际样品分析中加标回收率为 $86.9\% \sim 105.3\%$, 满足废气中丙烯腈的监测要求。该方法采样简单, 浓缩与解吸效率高, 气袋清洗方便, 避免了使用活性炭管和热脱附管采样带来的问题, 适用于废气中丙烯腈的监测分析。

[参考文献]

- [1] 邢会敏, 刘艳, 田原, 等. 丙烯腈生产现状及市场行情分析[J]. 精细与专用化学品, 2004, 12(23): 28-31.
- [2] 李冰清. 气袋直接进样法测定丙烯腈[J]. 环境保护科学, 2012, 38(4): 70-72.
- [3] 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.
- [4] 段小艳. 热脱附-气相色谱联用工作场所丙烯腈的测定[J]. 石油化工技术与经济, 2010, 26(6): 31-34.
- [5] 郭亚伟, 李海燕, 宋晓娟, 等. 预浓缩系统-全二维气相色谱-飞行时间质谱分析环境空气中挥发性有机物[J]. 环境监测与预警, 2013, 5(1): 21-25.
- [6] 环境保护部. 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法: HJ 732-2014 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [7] 唐访良, 许皖善, 冯宁. 气相色谱法测定环境空气中的微量丙烯腈[J]. 色谱, 2000, 18(5): 473-474.
- [8] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168-2010 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.