

# 气相色谱法测定水中丙烯酰胺

张宗祥, 杨文武, 陈 军

(泰州市环境监测中心站, 江苏 泰州 225300)

**摘要:**采用溴化衍生—气相色谱法测定水中的丙烯酰胺,方法检测限为  $0.02\mu\text{g/L}$ ,平均加标回收率为  $99.1\% \sim 104.5\%$ ,相对标准偏差为  $0.8\% \sim 2.6\%$ ,方法实用准确。

**关键词:**气相色谱法;丙烯酰胺;地表水;废水

中图分类号:P574.2

文献标识码:A

文章编号:1674-3636(2009)02-0196-03

## 0 引言

丙烯酰胺, CAS 号 79-06-1, 分子式  $\text{CH}_2 = \text{CHCONH}_2$ , 分子量 71.08。无色片状结晶体, 熔点  $84.5^\circ\text{C}$ , 沸点  $125^\circ\text{C}$  ( $3.325\text{kPa}$ ), 密度  $1.122\text{g/cm}^3$ 。溶于水、丙酮、乙醇, 不溶于苯。在紫外光照射下易聚合, 易燃, 遇明火能燃烧, 受高热分解放出腐蚀性气体, 对中枢神经有危害。丙烯酰胺很容易通过消化道、皮肤、肌肉或其他途径被生物体吸收。大量动物实验已证明, 丙烯酰胺有神经毒性, 可引起人体急性、亚急性和慢性中毒反应。流行病学研究显示, 长期接触  $0.3\text{mg/m}^3$  丙烯酰胺的工人发生肺癌的风险是未接触者的 2.6 倍, 世界各国都把丙烯酰胺列为危险化学品。丙烯酰胺也是合成水质净化絮凝剂聚丙烯酰胺的原料单体, 聚丙烯酰胺在生产和使用过程中均有微量的游离丙烯酰胺单体释放, 因此, 在我国《地表水环境质量标准 GB 3838—2002》(集中式生活饮用水地表水源地特定项目) 以及《生活饮用水水质卫生规范》(卫法监[2006]161号) 等标准中均规定丙烯酰胺的标准限值为  $0.5\mu\text{g/L}$ 。

目前, 国内外检测水中丙烯酰胺的标准方法主要有我国卫生部颁布的《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750.8—2006) 以及美国 EPA 8032A、EPA 8316 等。本实验转化改进美国 EPA 8032A 方

法, 在  $\text{pH} = 1 \sim 2$  条件下, 丙烯酰胺与新生态的溴加成反应, 生成  $\alpha$ 、 $\beta$ -二溴丙酰胺, 经乙酸乙酯萃取, 以气相色谱—微池电子捕获检测器测定。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

①气相色谱仪: Agilent 6890 气相色谱仪, 带微池电子捕获检测器。

②色谱柱: INOWAX 石英毛细柱,  $60\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$ 。

③旋转蒸发器。

④振荡器。

⑤磁力搅拌器。

⑥电子天平, 精度  $0.01\text{mg}$ 。

⑦玻璃层析柱: 内具砂心, 内径  $1\text{cm}$ , 长度  $25\text{cm}$ , 内填约  $10\text{cm}$  高度的无水硫酸钠。

### 1.2 试剂

①硫酸:  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3\text{mol/L}$ , 优级纯。

②溴化钾, 优级纯。

③溴酸钾溶液 [ $c(1/6\text{KBrO}_3) = 0.1\text{mol/L}$ ]: 称取  $1.67\text{g}$  优级纯溴酸钾, 用纯水溶解并稀释至  $100\text{mL}$ , 转移至  $100\text{mL}$  磨口玻璃瓶中。

④硫代硫酸钠溶液 [ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1\text{mol/L}$ ]: 称取  $24.81\text{g}$  优级纯硫代硫酸钠, 用纯水溶解并稀释至

100mL,转移至 100mL 磨口玻璃瓶中。

⑤无水硫酸钠:使用前在箱式电炉中 400℃ 灼烧 4h,冷却后装入磨口玻璃瓶中,置于干燥器中保存。

⑥乙酸乙酯,优级纯。

⑦丙烯酰胺标准:Dr. Ehrenstorfer GmbH 产品,0.25g 包装,99.5%。

⑧载气:氮气 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

### 1.3 色谱条件

①进样口温度:225℃,不分流进样。

②柱箱温度:初始温度 100℃,保持 4min,以 30℃/min 的速率升至 220℃,保持 5min,最后以 20℃/min 的速率升至 240℃,保持 3min。

③检测器温度:250℃。

④色谱柱流速:2.0mL/min(恒流模式)。

⑤进样量:1 $\mu$ L。

### 1.4 实验方法

1.4.1 样品的采集 用洁净的磨口玻璃瓶采集样品,采集后放入冰箱内 4℃ 可保存 7d。水样中余氯大于 1.0 mg/L 时有负干扰,可在采样时加入 0.01g ~ 0.02g 抗坏血酸消除。

1.4.2 样品预处理 量取 100mL 水样置于 250mL 碘量瓶中,加入 6.0mL 硫酸溶液混匀,置于 4℃ 冰箱中,放置 30min。取出上述碘量瓶,然后加入 15.0g 溴化钾,溶解后加入 10mL 溴酸钾溶液,混匀,再次置于冰箱中放置 2h。从冰箱中取出上述碘量瓶,逐滴加入硫代硫酸钠溶液,分解多余的溴,直至溶液无色。

每个碘量瓶中加入磁力搅拌子,在磁力搅拌器剧烈搅拌下缓慢加入 30g 无水硫酸钠(注意不能使无水硫酸钠结块),搅拌 2min,静置 10min。转移上述试样至 250mL 分液漏斗中,用 1mL 纯水淋洗碘量瓶,淋洗液一并转移至分液漏斗中,重复 3 次。

向分液漏斗中加入 25mL 乙酸乙酯,振荡放气后置于振荡器上剧烈振荡 5min,静置 10min 分层后,有机相放入烧杯中,重复 2 次,合并有机相至烧杯中。

将有机相通过玻璃层析柱脱水,收集有机相于旋蒸浓缩瓶中,并用少量乙酸乙酯洗涤烧杯,洗涤液过无水硫酸钠层析柱,重复 2 次 ~ 3 次,洗涤液一并转入浓缩瓶中。将上述乙酸乙酯液旋蒸浓缩至 5mL 左右,转移浓缩液至 10mL 容量瓶中,再用少量乙酸乙酯洗涤浓缩瓶 2 次 ~ 3 次,洗涤液一并转入容量瓶

中,用乙酸乙酯定容至 10mL,供气相色谱测定使用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱柱选择

实验选择了固定液极性较强、分离效能较高的 INOWAX 石英毛细柱(60m  $\times$  0.32mm  $\times$  0.25 $\mu$ m),在程序升温条件下,17min 内可将丙烯酰胺和干扰物有效地分离(图 1、图 2)。

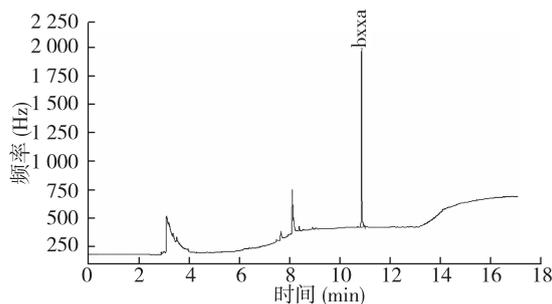


图 1 丙烯酰胺标准的气相色谱图

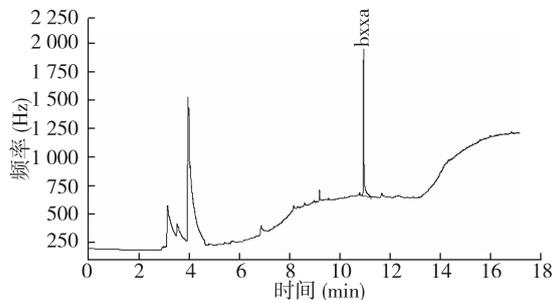


图 2 样品中丙烯酰胺的气相色谱图

### 2.2 线性关系和检测限

用精度为 0.01mg 的天平准确称取 0.010 00g 丙烯酰胺标准置于 100mL 容量瓶中,用水溶解并稀释至刻度,此标准储备液的浓度为 100 $\mu$ g/mL。准确量取 1.00mL 标准储备液置于 10mL 容量瓶中,用水溶解并稀释至刻度,此标准使用液的浓度为 10 $\mu$ g/mL。取 6 个 250mL 碘量瓶,各加入 100mL 纯水,分别吸取 0 $\mu$ L, 5.0 $\mu$ L, 10.0 $\mu$ L, 25.0 $\mu$ L, 50.0 $\mu$ L, 125.0 $\mu$ L 标准使用液于上述碘量瓶中,混匀,此标准溶液系列的浓度为 0 $\mu$ g/L, 0.50 $\mu$ g/L, 1.00 $\mu$ g/L, 2.50 $\mu$ g/L, 5.00 $\mu$ g/L, 12.50 $\mu$ g/L。按照样品处理方法和色谱条件测定,通过线性回归,得到回归方程为:  $A = 203.505\ 32C + 57.338\ 90$ , 相关系

数  $r = 0.99972$ 。对  $0.2 \mu\text{g/L}$  浓度的水样进行平行测定,方法检测限( $S/N = 3$ )为  $0.02 \mu\text{g/L}$ 。

### 2.3 精密度和回收率

在纯水中添加丙烯酰胺标准,使水样中丙烯酰胺的添加水平分别为  $1.00 \mu\text{g/L}$ ,  $2.00 \mu\text{g/L}$ ,  $4.50 \mu\text{g/L}$ ,  $6.25 \mu\text{g/L}$  等不同浓度的样品,分别进行 12 次平行测定,其平均相对标准偏差为  $0.8\% \sim 2.6\%$ 。

对纯水进行加标回收率测定,加标量为  $1.00 \mu\text{g/L}$ , 平均回收率为  $104.5\%$ ; 加标量为  $2.00 \mu\text{g/L}$ , 平均回收率为  $103.5\%$ ; 加标量为  $7.00 \mu\text{g/L}$ , 平均回收率为  $99.1\%$ 。

### 2.4 实际样品的测定

采用本方法测定某丙烯酰胺絮凝剂生产厂家的废水,结果表明在实验条件下可以很好地分离丙烯

酰胺(图 2),其样品浓度为  $11.3 \text{mg/L}$ 。

## 3 结 语

通过实验室检测限及实际样品的测定,证明溴化衍生—气相色谱法可以测定地表水、废水中的丙烯酰胺,方法的特性参数满足 GB 3838—2002 的要求。

### 参考文献:

- [1] EPA 8032A, Acrylamide by Gas Chromatography[S].
- [2] EPA 8316, Acrylamide, Acrylonitrile and Acrolein by High Performance Liquid Chromatography[S].

## Determination of acrylamide in water by gas chromatography

ZHANG Zong-xiang, YANG Wen-wu, CHEN Jun

(Environmental Monitoring Station of Taizhou, Taizhou 225300, Jiangsu)

**Abstract:** The acrylamide was detected by gas chromatography with bromine derivation. The detection limit of the method was  $0.02 \mu\text{g/L}$ . The average recovery and relative standard deviation were between  $99.1\% \sim 104.5\%$  and  $0.8\% \sim 2.6\%$  respectively. The method was effective and accurate.

**Keywords:** Gas chromatography; Acrylamide; Surface water; Waste water

## “江苏苏州鸡笼山铅锌银矿普查”成果通过审查

由江苏省地质调查研究院承担的“江苏苏州鸡笼山铅锌银矿普查”项目日前通过评审,提交的 333 类铅锌矿石量、锌铁矿石量以及磁铁矿石量分别为 3.12 万 t、52.12 万 t 以及 2.65 万 t,矿石累计 57.89 万 t。其中伴生有铜、银、锡、铋、镓、镉等多金属,并且具有一定资源前景。

此次参与估算资源量的矿体共有 5 个。包括 2 个铅锌矿、2 个锌铁矿以及 1 个磁铁矿,分别赋存于堰桥组—龙潭组层间裂隙、黄龙组—栖霞组与花岗斑岩接触带和附近层间构造以及黄龙组底部与花岗斑岩接触带附近的花岗斑岩中。通过对矿床成矿规律综合分析研究,赋存于二叠系下统堰桥组、上统龙潭组泥岩、泥质粉砂岩、粉质泥岩之中的铅锌矿体为中温热液充填交代型;赋存于花岗斑岩与石炭系—二叠系碳酸盐地层接触带或附近的锌铁矿体,其成因为矽卡岩型;受花岗斑岩破碎裂隙控制的磁铁矿体为热液充填型。

以钻探为主要工作手段,辅以少量地表物探(瞬变电磁测量、复电阻率剖面)及孔内物探工作,重点对天荷场地区低缓磁异常进行验证,首次将物探勘查新技术“复电阻率(CR)法”用于苏州西部地区金属矿勘查。结合地质资料综合解释,在天荷场地区圈定了 5 个 CR 异常,经验证,复电阻率异常对该区深部多金属矿(化)体赋存部位具有较好的指示作用。

(肖书明)