

离子色谱法测定饮用水中痕量丙烯酸含量

陈洁, 吴国权, 郑洪国

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

关键词: 丙烯酸 (Acrylic acid), 甲酸(Formic acid), 亚氯酸盐(Chlorite), 离子色谱

Keywords: Acrylic acid, Formic acid, Chlorite, Ion chromatography

引言

丙烯酸易溶于水, 可混溶于乙醇、乙醚, 有刺激性气味, 具有中等毒性, 对皮肤、眼睛和呼吸道粘膜有强烈的刺激性。《GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准》^[1]对丙烯酸指导限值为0.2 mg/L。丙烯酸是丙烯酸树脂及丙烯酸酯类树脂的主要原料, 丙烯酸及其相关产品广泛应用于塑料、纺织、建材, 皮革、包装材料等众多行业, 所以工作场所所有害因素职业接触限值化学因素规定丙烯酸的职业卫生接触限值为6 mg/m³。以丙烯酸为原料的相关产品中可能存在少量的丙烯酸单体残留, 可通过材料接触进入水体中^[2], 对人体健康造成潜在威胁。

丙烯酸分子量小、极性高, 普通反相柱上保留较弱, 容易受到水中有机酸的干扰。离子色谱对强极性小分子酸分离更具优势, 无杂质离子及有机酸干扰; 同时采用OH体系洗脱, 灵敏、快速、高效。故《DB37T 4151-2020 水质中丙烯酸的测定》^[3]及《TWSJD 18.7-2021 工作场所空气中化学因素测定 甲酸、乙酸、丙烯酸和氯乙酸的离子色谱法》^[4]均推荐采用离子色谱氢氧根体系测定水中丙烯酸。本方法是采用IonPac AS11-HC色谱柱及IonPac AG11-HC保护柱, 目标物丙烯酸无杂质离子干扰, 结果准确可靠。

1. 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

- Thermo Scientific™ Dionex™ Aquion-RFIC离子色谱仪
- Thermo Scientific™ Dionex™ AS-DV自动进样器
- Thermo Scientific™ Chromeleon™ Chromatography Data System (CDS) software, version 7.3
- Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS11-HC 分析柱, 4 × 250 mm, (P/N 052960)
- Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AG11-HC 保护柱, 4 × 50 mm, (P/N 052962)

- Thermo Scientific™ Dionex™ ADRS600 (4 mm)抑制器, (P/N 088666)

- 超纯水(18.2 MΩ·cm)

- 丙烯酸标准品

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件

色谱柱: IonPac AG11-HC (4 × 50 mm)+ IonPac AS11-HC(4 × 250 mm);

淋洗液: KOH梯度洗脱; 洗脱程序见表1;

表1 梯度洗脱条件

时间/min	KOH浓度/mM
0~10.0	3
10.0~10.1	3~50
10.1~15.0	50
15.0~20.0	3

流速: 1.0 mL/min;

柱温: 35 °C;

进样量: 100 µL;

检测: 抑制电导, ADRS600自循环模式, 抑制电流: 138 mA。

1.2.2 样品前处理条件

水样0.22 µm滤膜过滤后直接上机测试。

2. 结果与讨论

2.1 系统适应性

自来水中通常含有氟离子、乙酸、甲酸，由于采用二氧化氯消毒工艺，会导致痕量的亚氯酸盐及氯酸盐残留，为了保证丙烯酸及其他离子的好分离。本实验采用梯度洗脱，保证丙烯酸附近无干扰，丙烯酸与其它易干扰离子的分离谱图见图1。丙烯酸与甲酸及亚氯酸盐之间均达到基线分离，无相互干扰，确保了检测结果的准确性。

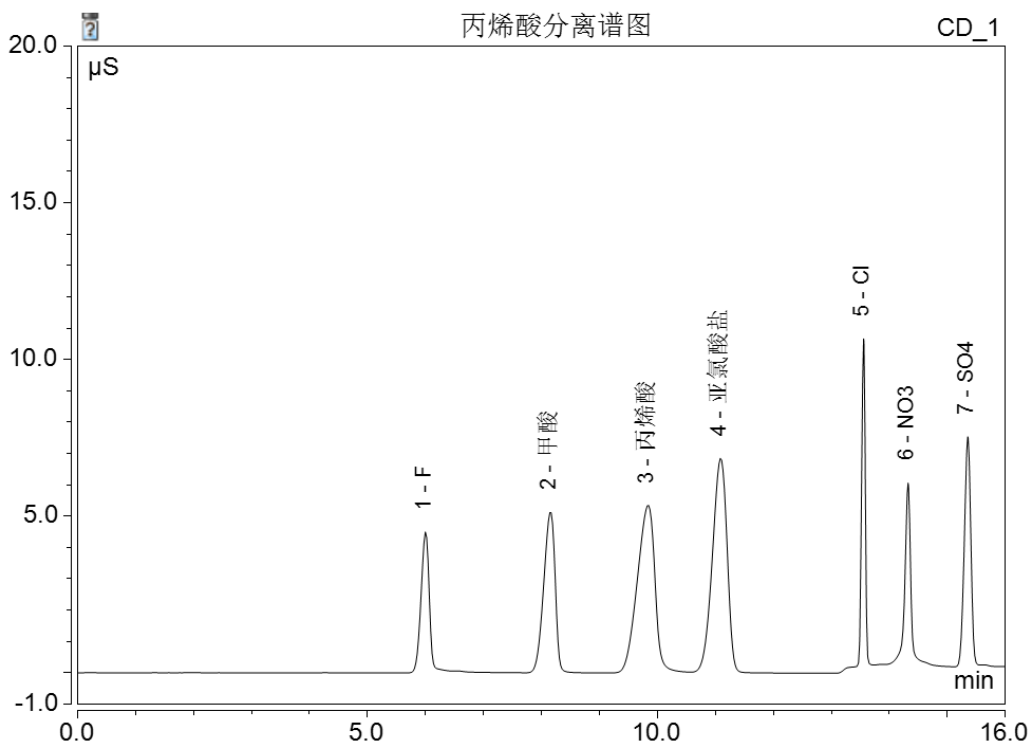


图1 丙烯酸、甲酸、亚氯酸盐分离谱图

2.2 线性和稳定性

用超纯水配制5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的系列丙烯酸标准工作溶液，在选定色谱条件下进样分析（标准溶液分离谱图，如图2），以目标物的峰面积(y, $\mu\text{S}\times\text{min}$)为纵坐标，标准溶液浓度(x, $\mu\text{g/L}$)为横坐标，建立标准曲线。丙烯酸线性范围、线性方程和相关系数如表2所示。丙烯酸在5~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内均具有良好的线性，线性相关系数 $R > 0.999$ 。选取50.0 $\mu\text{g/L}$ 标准工作溶液，连续进样6次，丙烯酸保留时间相对标准偏差 $\text{RSD} < 0.04\%$ ，峰面积相对标准偏差 $\text{RSD} < 2.09\%$ ，说明仪器方法具有良好的稳定性。

表2 丙烯酸线性方程、线性范围和相关系数

目标物	线性方程	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 (R)
丙烯酸	$y = 0.5436x - 0.0010$	5 ~ 200	0.9997

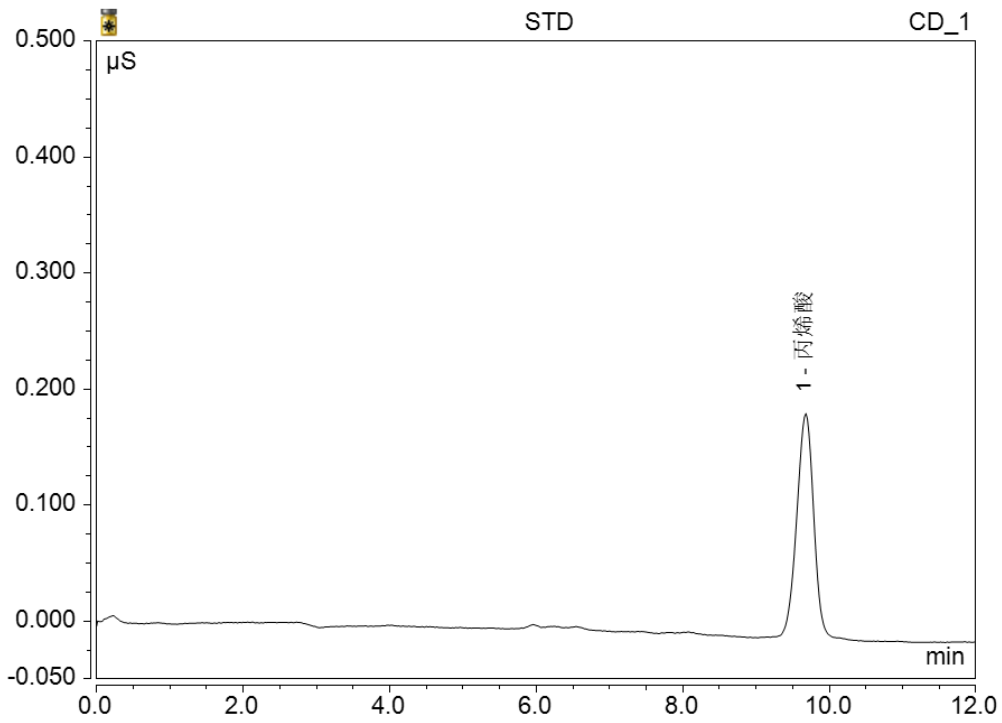


图2 丙烯酸分离谱图

2.3 方法检出限和定量限

分别以3倍信噪比（S/N=3）和10倍信噪比(S/N=10)所对应的目标物浓度作为仪器检出限和仪器定量限。根据以下公式计算方法检出限和方法定量限。

$$\text{方法检出限} = (W \times 3) / [(S/N)]$$

式中：W——目标物浓度，μg/L；

S/N——仪器信噪比；

$$\text{方法定量限} = (W \times 10) / [(S/N)]$$

式中：W——目标物浓度，μg/L；

S/N——仪器信噪比；

丙烯酸方法检出限和定量限如表3所示。

表3 丙烯酸检出限和定量限

目标物	仪器检出限 μg/L	仪器定量限 μg/L	方法检出限 μg/L	方法定量限 μg/L
丙烯酸	1.71	5.64	1.71	5.64

2.4 加标回收率和精密度

本方法选择自来水为本底，分别对丙烯酸进行了10 μg/L、50 μg/L及100 μg/L低中高三水平加标，每加标水平平行测定3次。结果表明，丙烯酸回收率均在97.3%~101.2%之间，证明该方法的准确度较高；检测结果的标准偏差均在1.41%以内，证明该方法稳定性好。其详细加标回收率和变异系数（RSD）如表4所示。

表4 丙烯酸加标回收及变异系数

丙烯酸			
次数	添加浓度 10 µg/L 回收率 (%)	添加浓度 50 µg/L 回收率 (%)	添加浓度 100 µg/L 回收率 (%)
1	100.1	98.1	97.4
2	101.2	97.7	97.8
3	99.1	97.3	97.6
均值	100.1	97.7	97.6
RSD (%)	1.41	0.39	0.20

2.5 实际样品测定

在选定方法条件下，测定自来水样中丙烯酸含量，样品结果如表5所示。

表5 自来水样品中丙烯酸含量

样品名称	目标物含量(µg/L)
	丙烯酸
自来水1	×
自来水2	×

×: 表示未检出。

结论

本文建立了离子色谱快速检测水质中丙烯酸的方法，水中甲酸及亚氯酸与其分离度良好，无相互干扰，三水平加标回收及稳定性良好，同时本方法兼有低检出限、高准确度、操作简单快捷等优势，适合水质中丙烯酸含量的高效快速分析测定。

参考文献

- [1] 国家市场监督管理总局. GB/T 5749-2022 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [2] 刘莲莲. 水质丙烯酸的测定离子色谱法应用[J]. 绿色科技, 2021, 23(10): 108-109
- [3] 山东省市场监督管理局. DB 37/T 4151—2020 水质 丙烯酸的测定 离子色谱法[S].
- [4] 中国卫生监督协会. T/WSJD 18.7—2021 工作场所空气中化学因素测定 甲酸、乙酸、丙烯酸和氯乙酸的离子色谱法[S].



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

thermo scientific