

The residual amount of acrylonitrile in acrylic fiber was determined by gas chromatography

Shen Zibo

Yan'an University, Yan'an

Abstract: In accordance with the European commission's ecological standards for the control of acrylonitrile residues in acrylic fibers, a headspace solid-phase extraction and chromatography-mass spectrometry (hs-smpe-gc /MS) technique was used to establish a method for the determination of acrylonitrile residues in acrylic fibers. The detection limit of this method is less than 0.5 mg/kg, and the recovery is between 91.9 % and 97.7 %.

Key words: Acrylonitrile; Gas chromatography; Mass spectrometry; Headspace solid phase microextraction

Received: 2019-08-02; Accepted: 2019-08-28; Published: 2019-08-30

利用气相色谱法测定腈纶中丙烯腈残留量

申子博

延安大学, 延安

邮箱: zibosh1@136.com

摘要: 依照欧盟委员会关于生态标准对腈纶中丙烯腈残留量的控制, 采用顶空固相萃取和色谱联用技术 (HS-SMPE-GC/MS), 建立了腈纶中丙烯腈残留量的测定方法。该方法检测限低于 0.5 mg/kg, 回收率在 91.9% ~ 97.7% 之间。

关键词: 丙烯腈; 气相色谱法; 质谱法; 顶空固相微萃取

收稿日期: 2019-08-02; 录用日期: 2019-08-28; 发表日期: 2019-08-30

Copyright © 2019 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



在欧盟委员会生态标准 2002/371/EC 中, 对腈纶的考核指标为: 原料纤维中丙烯腈的残留量应低于 1.5 mg/kg。因此, 有必要建立快速、灵敏、准确的分析方法及相应的标准, 以便对腈纶中丙烯腈残留量进行有效的检测。

ISO 3899—1988“丁腈胶乳中丙烯腈残留量的测定”及国标 GB/T 8661—1988“丙烯腈-丁二烯苯乙烯(ABS)树脂中残留丙烯腈单体含量的测定”方法是:将高聚物用二甲基甲酰胺溶解,直接进样到气相色谱仪中进行检测,检测限为 3.0 mg/kg。但该方法所采用的溶剂对人体有害,而且溶解后的高聚物溶液呈黏稠态,不容易进样,残留的丙烯腈检测限也不能满足欧盟 2002/371/EC 生态标准的限值。

本方法采用顶空固相微萃取(headspace solidphase microextraction, HS-SPME)技术,通过色谱/质谱(GC/MS)定性,外标法定量分析,来检测腈纶中丙烯腈的残留量。该方法检测限量低于 0.5 mg/kg,回收率高于 85.0%,可以满足欧盟

2002/371/EC 生态标准中对腈纶中丙烯腈的残留量应低于 1.5 mg/kg 的要求。

1 试验部分

1.1 仪器

HP 6890/5973 气相色谱仪/质谱仪;固相微萃取装置:Supelco 公司专用;SPME 纤维:85 μm , Polyacrylate Coating;毛细管色谱柱:HP-5, 30 m \times 0.25 mm \times 0.50 μm 。

1.2 试剂及标准溶液的制备

乙醇(AR);标准丙烯腈,纯度 $\geq 99\%$ 。

标准溶液的制备:在已准确称量过的、含有适量乙醇的 100 mL 容量瓶中用移液管吸取 0.1 mL 丙烯腈标准品,再次称量(精确至 0.1 mg),用乙醇稀释至刻度,配成浓度为 1 000 $\mu\text{g/g}$ 的标准储备溶液。根据需要,再用乙醇稀释成其它合适浓度的标准工作溶液。

1.3 分析步骤

准确称取 2.0 g (精确至 0.01 g) 试样两份(供平行试验用),置于 40 mL 样品瓶内,用衬有聚四氟乙烯(PTEE)隔垫的瓶盖封口,将样品瓶置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 的

恒温烘箱内平衡 30 min。然后，采用顶空方式固定好样品瓶，调节 SPME 针头使其穿透样品瓶隔垫，推手柄杆使纤维头伸出针管，纤维头置于

试样上方 1 mm 为宜，再放置在 40 °C 烘箱内平衡 30 min。完成吸附后，将萃取纤维针管插入气相色谱仪汽化室内进行热脱附，保留 2 min。样品经毛细管色谱柱分离后，用质量检测仪以离子选择方式（SIM）进行检测。通过比较标准物与试样色谱峰的保留时间和质谱图（SIM-MS）进行定性，通过外标法定量。

1.4 气相色谱 - 质谱条件

柱温：35 °C（3 min）升至 150 °C（5 min），升温速率 20 °C/min；汽化室温度：250 °C；色谱 - 质谱接口温度：270 °C；载气：氦气，纯度 ≥ 99.999%，1.0 mL/min；电离方式：EI；电离能量：70 eV；测定方式：选择离子监测方式；质量扫描范围：35 ~ 350 amu；进样方式：不分流进样。

1.5 质量鉴定与保留时间定性

目标化合物通过毛细管柱分离后，经质量选择检测器（SIM-MS）检测，根据其色谱保留参数和标准谱图定性，其色谱参数见表 1。

表 1 丙烯腈色谱参数

化合物名称	分子量	特征离子	保留时间/min
丙烯腈	53	53	2.3

1.6 定量计算

根据峰面积，用外标法定量，样品中丙烯腈的残留量按式（1）计算，计算结果表示到小数点后两位。

$$W_i = \frac{A \times c}{A_s \times m} \quad (1)$$

式中： W_i 为试样中丙烯腈的残留量，mg/kg； A 为样品中丙烯腈的峰面积（或峰高）； A_s 为标准工作液中丙烯腈的峰面积（或峰高）； c 为标准工作液中丙烯腈的浓度，mg/L； m 为样品量，g。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

国标 GB/T 8661—1988 选用的是 Porapak Q 高分子多孔微球柱。本方法考虑到柱子的通用性,采用 SE-54 (HP-5) 毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.50 μm) 或相当者,可以得到更好的分离。

2.2 线性和检测限量

分别在 40 mL 的样品瓶内加入 2.0 g 剪碎的已知不含目标化合物的腈纶,再将适量目标化合物工作液注入样品瓶内,配成系列校准工作液。用衬有聚四氟乙烯隔垫的瓶塞封口,放置在 40 °C 烘箱 30 min,用 85 μm 的 SPME 萃取 15 min。按测定步骤进行 GC/MS 测定,得到目标化合物的浓度对响应值 (色谱峰面积) 的线性关系。从表 2 回归分析数据可知,目标化合物在浓度范围内具有良好的线性,回归相关系数为 0.99。

表 2 目标化合物的线性回归数据

目标化合物	SIM 定量离 (m/z)	相关系数 (γ)	回归线性方程 ($Y=a+bX$)	线性范围/ ($\mu\text{g/g}$)	最小检测限/ (mg/kg)
丙烯腈	53	0.99	$Y=-0.057+1.034 X$	0.5 ~ 1.00	0.5

注: GC/MS 的最小检测限,以仪器分析时采用的信噪比 S/N 约 3:1 时的浓度值为准。

2.3 回收率和精密度

采用添加法,即分别对腈纶添加 0.5 μg/g、1.0 μg/g 浓度的标准物质。按照本方法进行回收测定,每水平单独测定 10 次,如表 3,从而计算其回收率和精密度。

从表 3 结果可以看出,回收率范围为 91.9% ~ 97.7%,相对标准偏差为 4.95% ~ 5.98%。

表 3 回收率和精密度试验结果

添加量 / ($\mu\text{g/g}$)	0.500	1.000	
实测值 / ($\mu\text{g/g}$)	1	0.462	1.020
	2	0.495	0.945
	3	0.501	0.959
	4	0.404	1.013
	5	0.451	0.988
	6	0.445	0.875
	7	0.471	0.942
	8	0.456	0.993
	9	0.467	1.041
	10	0.444	0.998
$\bar{X} \pm S$ / ($\mu\text{g/g}$)	0.460 ± 0.027	0.977 ± 0.048	
CV/%	5.98	4.95	
回收率 /%	91.9	97.7	

注： \bar{X} 为测试平均值；S为标准偏差。

3 结语

本方法依照欧盟 2002/971/EC 生态标准，对腈纶中的丙烯腈含量进行限量控制，适用于腈纶中丙烯腈残留量的测定。此方法的最小检测限低于 0.5 mg/kg，回收率为 91.9% ~ 97.7%，相对标准偏差小于 6.0%。因此，按照标准文本“精密度”中规定的“在同一实验室，由同一操作者使用相同的设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试，获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10%”是可以达到的。

参考文献

- [1] 肖怀. 色谱法测定丙烯腈产品中恶唑、丙腈、甲基丙烯腈含量[J]. 天津化工, 2010(1): 52-53.
- [2] 许瑛华. 用顶空气相色谱法测定水中微量丙烯腈的研究[J]. 华南预防医学, 2003, 29(4).