

# GCMS 法测定环境空气中 6 种羧酸类化合物含量

GCMS-399

**摘要：**本文建立了气相色谱质谱联用仪测定环境空气中羧酸类化合物的分析方法。结果表明：在标准曲线浓度范围内，各化合物的线性良好，相关系数均在 0.999 以上。以浓度为 2.40 mg/L（乙酸）的混合标准溶液重复进样 6 次，各组分峰面积的相对标准偏差（RSD%）均在 3% 以下，精密度良好。实际样品中加标，加标浓度为 66.667  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （乙酸）水平下，环境空气样品各组分的加标回收率分布在 100.2~103.7% 之间。本方法可为环境空气样品中的羧酸类化合物的测定提供参考。

**关键词：**气相色谱质谱联用仪 环境空气 羧酸类化合物

具有 1-6 个碳原子碳链的一元羧酸由于具有较强的挥发性，一般被称为挥发性脂肪酸 (VFAs)。VFAs 具有刺激性气味，属于恶臭物质，造成居住环境恶化，危害人体健康，例如，吸入丙酸对呼吸道有强烈的刺激性，可引发肺水肿。此外，VFAs 作为有机酸，对大气化学和酸沉降也具有一定影响。大气中 VFAs 主要有三大来源：生物排放、人为排放和光化学反应的二次产物。我国国家职业卫生标准《工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素》(GBZ 2.1-2019) 规定了工作

场所甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸的职业接触限值；日本恶臭防治法和韩国恶臭防治法对于丙酸、正丁酸、正戊酸和异戊酸等均规定了厂界限值标准。

本文参考标准《环境空气 羧酸类化合物的测定 气相色谱 - 质谱法（征求意见稿）》，采用岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX 分析环境空气中的羧酸类化合物。可为环境空气样品中羧酸类化合物的测定提供参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-Stabilwax-DA

(30 m×0.25 mm×0.25  $\mu\text{m}$ )

进样口温度：250°C

柱温程序：50°C (2 min)\_8°C /min\_150°C \_20°C /min\_220°C (5 min)

接口温度：240°C

检测器电压：调谐电压 +0.15 kV

载气控制方式：恒线速度 (44.4 cm/sec)

进样方式：不分流进样

进样量：1  $\mu\text{L}$

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

采集方式：SIM 模式，化合物信息见表 1。

### 1.3 样品前处理

样品前处理见图 1。



图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准品图谱

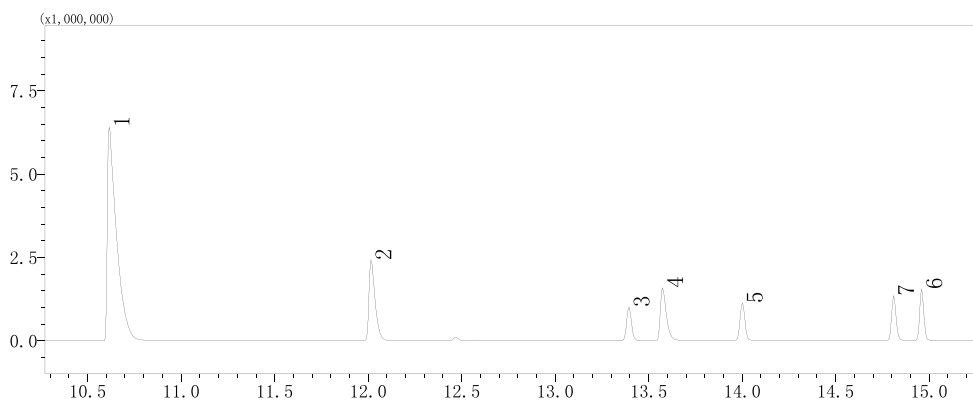


图 2 羧酸类化合物标准品色谱图

表 1 化合物的名称、保留时间和选择离子

No.	化合物名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	乙酸	10.660	64-19-7	45	60
2	丙酸	12.037	79-09-4	74	45
3	正丁酸	13.399	107-92-6	60	73
4	丙烯酸	13.594	79-10-7	72	55
5	异戊酸	14.003	503-74-2	60	43、87
6	正戊酸	14.961	109-52-4	60	73
7	正戊酸-d <sub>9</sub> (内标)	14.811	115871-50-6	63	77

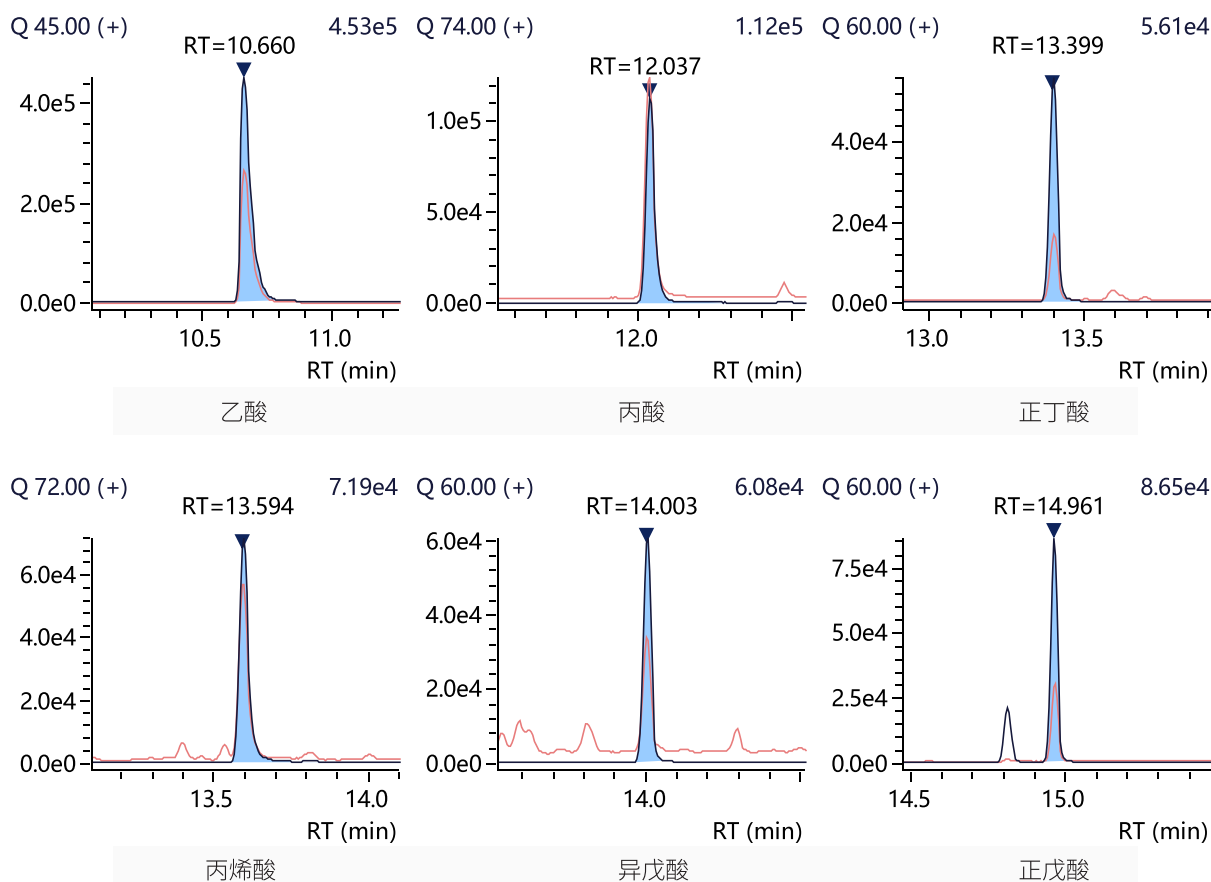


图3 化合物质量色谱图

## 2.2 标准曲线与检出限

分别取适量的羧酸混合标准溶液配制成 5 个浓度点的混合标准系列（化合物浓度分布见表 2），并加入一定体积的内标溶液，混合均匀后上 GCMS 分析。以目标物与内标物浓度比值为横坐标，以目标峰面积与内标峰面积比值为纵坐标，建立标准曲线。标准曲线见图 4，线性相关系数见表 3。以浓度为 0.60 mg/L（乙酸，其它化合物浓度见表 2）的混合标准溶液结果计算检出限（S/N=3），检出限结果见表 3。

表 2 混合标准系列化合物的浓度 (mg/L)

No.	化合物名称	1	2	3	4	5
1	乙酸	0.60	2.40	6.00	12.0	24.0
2	丙酸	0.24	0.96	2.40	4.80	9.60
3	正丁酸	0.03	0.12	0.30	0.60	1.20
4	丙烯酸	0.12	0.48	1.20	2.40	4.80
5	异戊酸	0.03	0.12	0.30	0.60	1.20
6	正戊酸	0.03	0.12	0.30	0.60	1.20
7	正戊酸-d <sub>9</sub> (内标)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

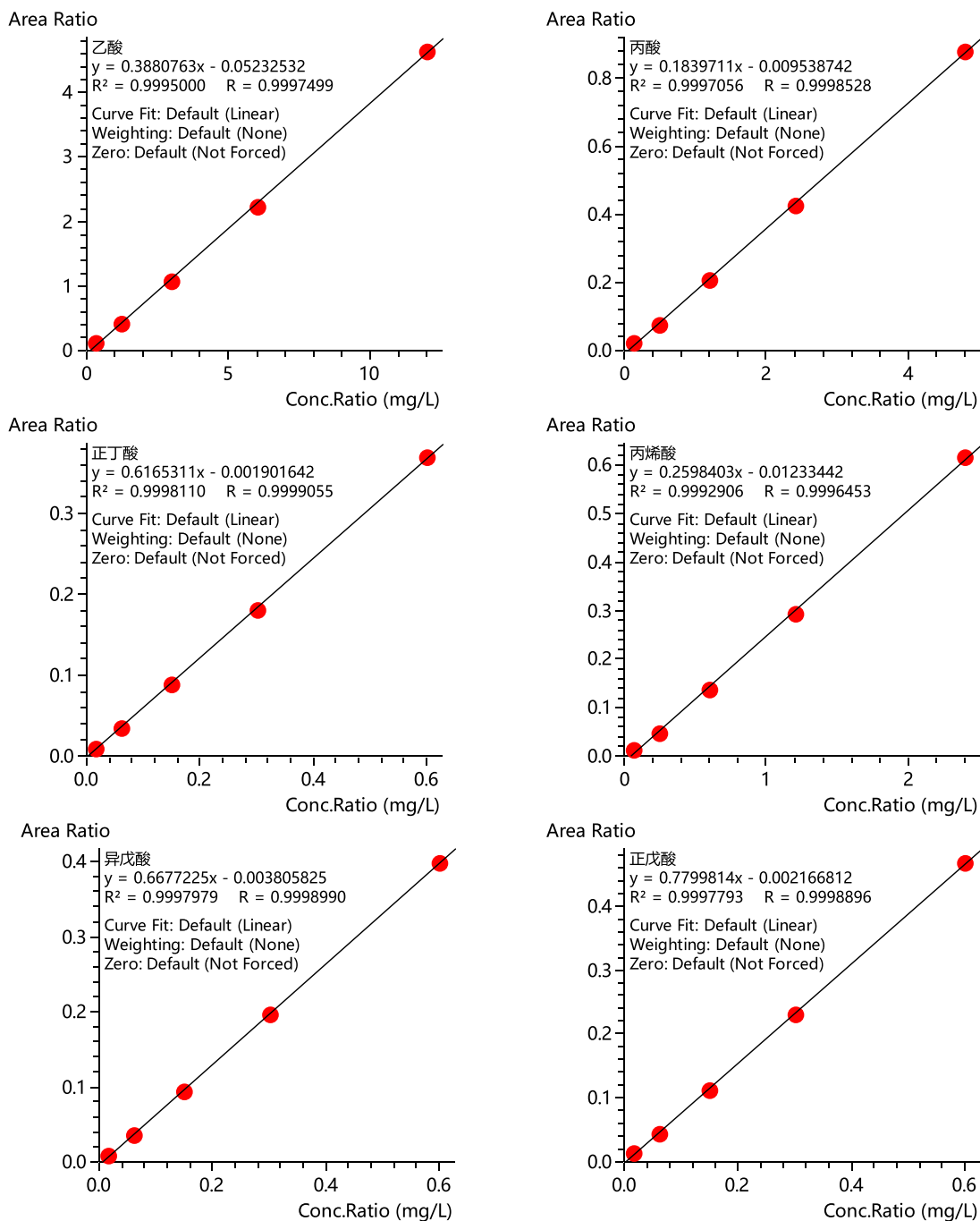


图 4 目标化合物标准曲线

表 3 目标化合物线性相关系数和检出限

No.	化合物名称	相关系数	检出限 (µg/L)	No.	化合物名称	相关系数	检出限
1	乙酸	0.9997	2.697	4	丙烯酸	0.9996	9.382
2	丙酸	0.9998	1.516	5	异戊酸	0.9998	0.761
3	正丁酸	0.9999	0.622	6	正戊酸	0.9998	0.466

### 2.3 重复性结果

以浓度为 2.40 mg/L (乙酸, 其它化合物浓度见表 2) 的混合标准溶液, 连续进样 6 次, 考察重复性, 测定结果见表 4。

表 4 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	乙酸	453144	451078	437067	438435	437544	442007	1.61
2	丙酸	84675	83477	80137	81085	80955	82025	2.09
3	正丁酸	37391	36470	35430	35653	35150	35942	2.27
4	丙烯酸	53840	52358	50813	51488	51586	50352	2.39
5	异戊酸	38456	37082	36509	36141	36889	37521	2.20
6	正戊酸	48527	46633	45805	46526	46220	46231	2.06
7	正戊酸 -d <sub>9</sub>	1080287	1055532	1040646	1036439	1033663	1049252	1.64

## 2.4 样品测试结果及回收率考察

分别取环境空气样品 3 份, 按上述前处理进行加标回收率试验, 加标浓度如表 5 所示, 样品加标回收率结果见表 5。对环境空气样品进行分析, 未检测出上述 6 种羧酸类化合物。样品色谱图见图 5, 检测结果见表 5。

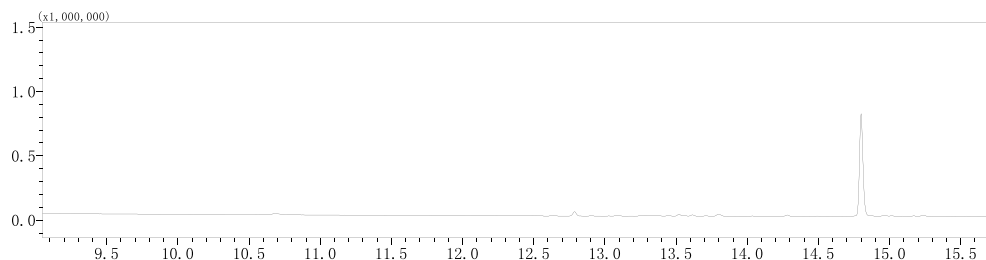


图 5 环境空气样品色谱图

表 5 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	样品浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	测定值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			平均回收率 (%)
				1	2	3	
1	乙酸	N.D.	66.667	70.213	68.639	68.203	103.5
2	丙酸	N.D.	26.667	27.500	27.017	26.844	101.7
3	正丁酸	N.D.	3.333	3.456	3.371	3.354	101.8
4	丙烯酸	N.D.	13.333	14.393	13.675	13.406	103.7
5	异戊酸	N.D.	3.333	3.379	3.341	3.301	100.2
6	正戊酸	N.D.	3.333	3.501	3.418	3.374	102.9

注: N.D. 表示未检出

## 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2020 NX) 参照标准《环境空气 羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱法 (征求意见稿)》, 分析环境空气中的羧酸类化合物, 在标准曲线浓度范围内, 相关系数  $r$  均在 0.999 以上。以浓度为 2.40 mg/L (乙酸) 的混合标准溶液, 连续进样 6 次, 考察重复性, 各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 3% 以下。在浓度为 66.667  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (乙酸) 的加标水平下, 环境空气样品中各化合物的加标回收率分布在 100.2~103.7% 之间。该方法可为环境空气样品中的羧酸类化合物的测定提供参考。

岛津应用云

