

HS-GCMS 法测定土壤和沉积物中 21 种酮类和醚类化合物

GCMS-417

摘要：本文参照《土壤和沉积物 酮类和醚类化合物的测定 顶空 / 气相色谱 - 质谱法》（征求意见稿），使用 AOC-6000 多功能自动进样器结合岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，采用氟苯作为内标，建立了一套快速、准确分析土壤及沉积物中 21 种酮类和醚类化合物的检测方法。21 种目标组分在 1-100 μg 浓度范围内线性良好；最低浓度点标准样品连续进样 6 针，峰面积相对标准偏差均小于 10%；0.5、5.0 和 50mg/kg 三个添加水平下，回收率在 78~119% 之间。结果表明，该方法简单方法、灵敏度高，能够完全满足《土壤和沉积物 酮类和醚类化合物的测定 顶空 / 气相色谱 - 质谱法》标准要求，可用于环境检测实验室日常检测工作。

关键词：气相色谱质谱联用仪 顶空进样 土壤 沉积物 酮醚类化合物

酮类和醚类化合物是一类重要的含氧挥发性有机物（OVOCs），可来自于天然源与人为源直接排放，如植物释放、生物质或化石燃料的不完全燃烧、工业或民用溶剂排放及塑料聚合物的热降解等。酮醚类化合物对环境具有重要影响，是形成大气光化学烟雾的重要反应物，也是光化学烟雾的重要组成成分。此外，酮醚类化合物对生态环境、人体健康会产生负面影响，能进一步氧化形成有机酸造成对酸沉降的贡献；酮醚类化合物具有强烈刺激性，会对人体皮肤、眼睛和呼

吸道粘膜产生不利影响。

为规范土壤和沉积物中酮类和醚类化合物的测定方法，生态环境部颁布了《土壤和沉积物 酮类和醚类化合物的测定 顶空 / 气相色谱 - 质谱法》（征求意见稿），其中规定了土壤和沉积物中 21 种典型酮类和醚类化合物的测定方法。本文以此为参考，建立了一套快速测定土壤和沉积物中 21 种酮类和醚类化合物含量的方法，可以在环境检测实验室中广泛推广。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪

AOC-6000 多功能进样器

1.2 分析条件

AOC-6000 条件：

加热平衡温度：60°C

加热平衡时间：30 min

进样针温度：90°C

进样量：1000 μL

GCMS 条件：

色谱柱：SH-Rxi-624MS (60 m \times 0.25 mm \times 1.4 μm)

柱温程序：35°C (3 min)_10°C /min_150°C (8.5 min)

进样口温度：150°C

载气控制方式：恒定线速度

线速度：27.8 cm/sec

进样方式：分流进样（分流比 50:1）

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：250°C

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

采集模式：Scan，离子信息见表 1

■ 结样品前处理

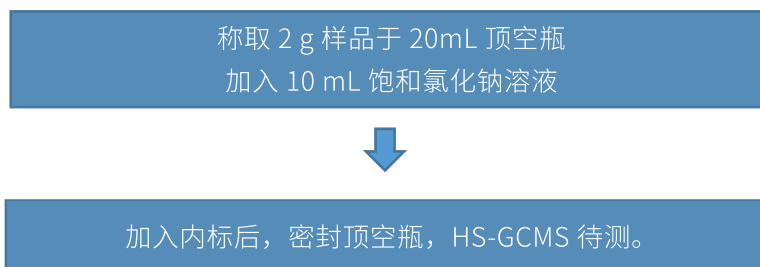


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 酮醛化合物标准溶液谱图

21 种酮类和醚类化合物及内标物氟苯混合标准溶液色谱图见图 2 所示，各组分信息见表 1，各组分质量色谱图见图 3。

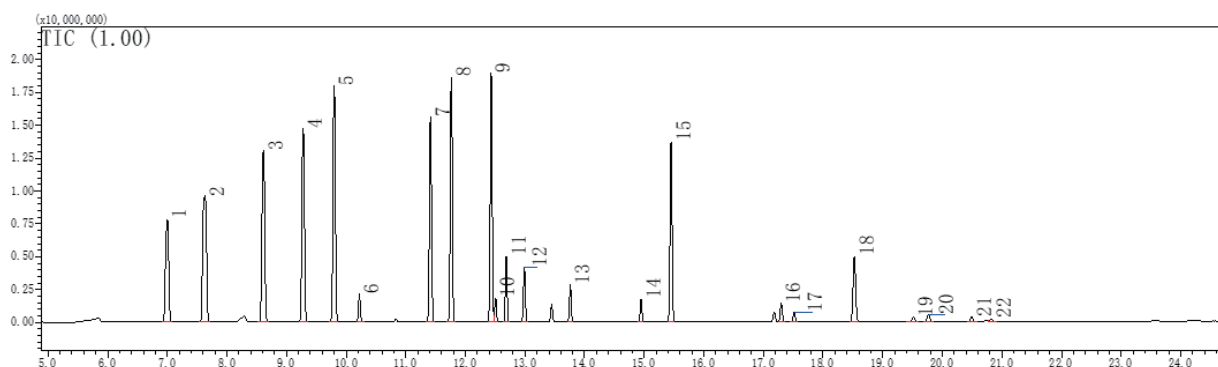


图 2 21 种酮类和醚类化合物及内标物 TIC 图 (100 μg)

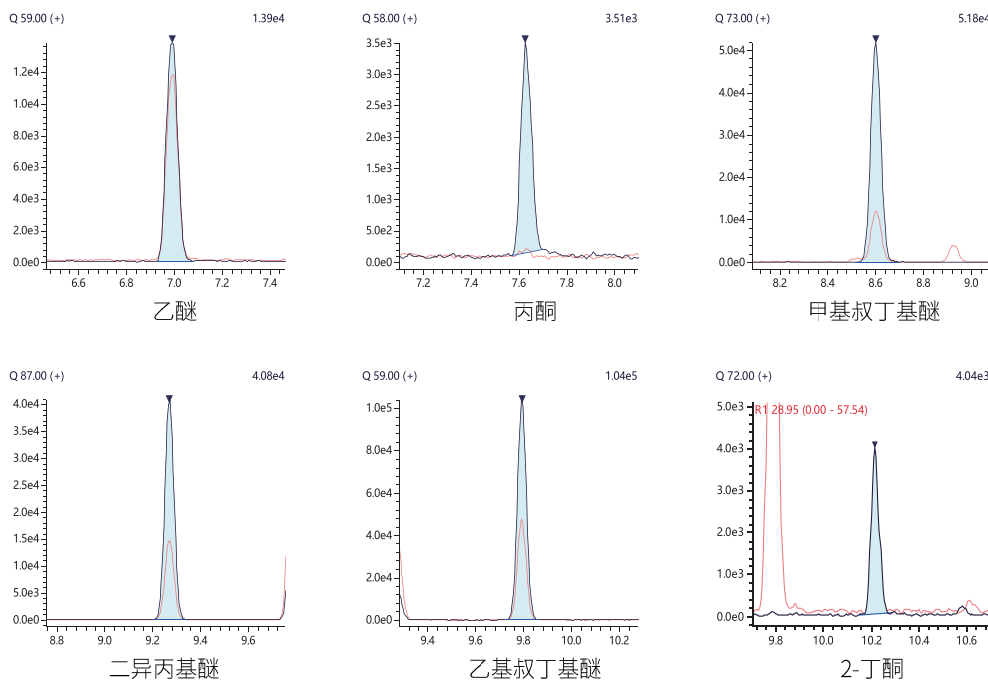


图 3 部分化合物质量色谱图 (2.0 μg)

表 1 化合物各组分信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	乙醚	Ether	60-29-7	7.000	59	74, 75
2	丙酮	Acetone	67-64-1	7.628	58	-
3	甲基叔丁基醚	Methyl tert-butyl ether	1634-04-4	8.611	73	57, 45
4	二异丙基醚	Isopropyl ether	108-20-3	9.278	87	59, 88
5	乙基叔丁基醚	Tert-butyl ethyl ether	637-92-3	9.797	59	87, 88
6	2- 丁酮	2-butanone	78-93-3	10.220	72	57
7	甲基叔戊基醚	Tert-amyl methyl ether	994-05-8	11.414	73	55, 87
8	氟苯 (内标)	Fluobenzene	462-06-6	11.763	96	70, 77
9	2- 戊酮	2-pentanone	107-87-9	12.432	86	71, 58
10	乙基叔戊基醚	Tert-amyl ethyl ether	919-94-8	12.505	59	73, 101
11	3- 戊酮	3-pentanone	96-22-0	12.684	57	86
12	甲基叔丁基酮	Methyl tert-butyl ketone	75-97-8	12.989	57	85, 100
13	4- 甲基 -2- 戊酮	4-methyl-2-pentanone	108-10-1	13.760	58	85, 100
14	2- 己酮	2-hexanone	591-78-6	14.944	58	85, 100
15	环戊酮	Cyclopentanone	120-92-3	15.450	55	56, 84
16	3- 庚酮	3-heptanon	106-35-4	17.299	57	85, 114
17	2- 庚酮	2-haptanon	110-43-0	17.515	58	71, 114
18	环己酮	Cyclohexanone	108-94-1	18.524	55	83, 98
19	6- 甲基 2- 庚酮	6-methyl-2-heptanone	928-68-7	19.518	58	95, 110
20	二异丁基甲酮	2,6-dimethyl-4-heptanone	108-83-8	19.768	85	57, 142
21	3- 辛酮	3-octanone	106-68-3	20.494	72	85, 99
22	2- 辛酮	2-octanone	111-13-7	20.818	58	71, 128

3.2 标准曲线和检出限

配制 21 种组分混合标准溶液系列，其中丙酮、2- 丁酮、环戊酮、环己酮浓度为 100、200、1000、2000、10000 mg/L，其余组分浓度为 10、20、100、200、1000 mg/L。分别移取 100 μ L 各混标溶液于 20 mL 顶空瓶内（瓶内预先加入 10 mL 饱和氯化钠溶液和 2 g 石英砂），加入内标溶液后密封。顶空瓶中丙酮、2- 丁酮、环戊酮、环己酮四个组分质量为 10~1000 μ g，其余组分质量为 1~100 μ g。经 GCMS 测定，得到各组分校准曲线，以目标组分与内标物的相对响应因子 (RRF) 进行校正。根据最低浓度点标准样品以 3 倍信噪比计算各化合物组分的检出限，各组分标准曲线及检出限如表 2 所示。

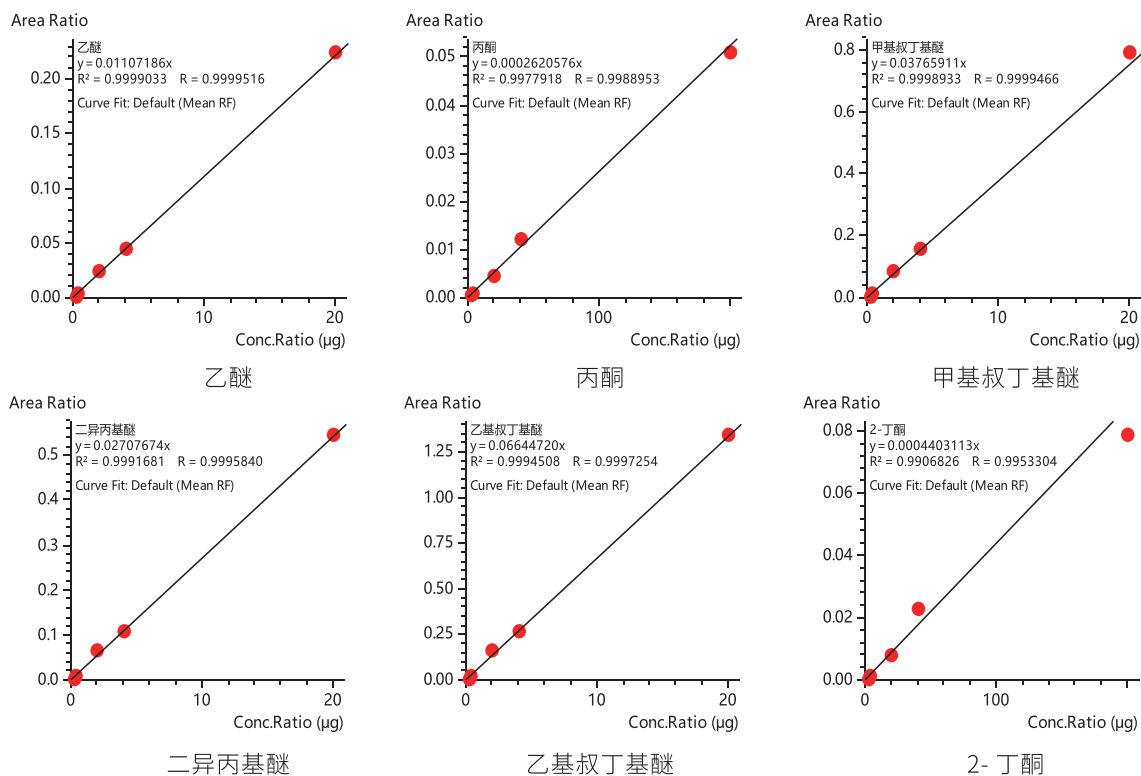


图 4 部分化合物标准曲线图

表 2 各化合物标准曲线信息及检出限

No.	化合物	相关系数 (R)	RRF RSD (%)	检出限 (mg/kg)
1	乙醚	0.9998	7.4	0.021
2	丙酮	0.998	12.0	0.304
3	甲基叔丁基醚	0.9999	13.5	0.004
4	二异丙基醚	0.9995	19.1	0.003
5	乙基叔丁基醚	0.9997	16.6	0.001
6	2-丁酮	0.995	18.0	0.033
7	甲基叔戊基醚	0.9998	14.3	0.003
8	2-戊酮	0.9999	13.9	0.074
9	乙基叔戊基醚	0.9994	19.7	0.002
10	3-戊酮	0.9999	10.0	0.021
11	甲基叔丁基酮	0.9999	10.8	0.018
12	4-甲基-2-戊酮	0.9999	12.2	0.033
13	2-己酮	0.9998	10.0	0.046
14	环戊酮	0.9990	10.2	0.042
15	3-庚酮	0.9998	13.7	0.029
16	2-庚酮	0.9998	14.7	0.021

17	环己酮	0.998	14.7	0.033
18	6- 甲基 2- 庚酮	0.9998	18.3	0.014
19	二异丁基甲酮	0.9998	19.1	0.005
20	3- 辛酮	0.9999	17.0	0.025
21	2- 辛酮	0.9998	17.5	0.030

3.3 重复性测试

配制最低浓度点标准样品 6 个，依次连续进样，考察重复性，测定结果见表 3。各化合物峰面积相对标准偏差 (RSD) 在 1.3%~6.0% 之间。

表 3 重复性结果

No.	化合物名称	峰面积 RSD (%)	No.	化合物名称	峰面积 RSD (%)
1	乙醚	2.7	12	4- 甲基 -2- 戊酮	1.9
2	丙酮	4.2	13	2- 己酮	2.6
3	甲基叔丁基醚	1.9	14	环戊酮	3.2
4	二异丙基醚	2.4	15	3- 庚酮	1.6
5	乙基叔丁基醚	1.8	16	2- 庚酮	1.7
6	2- 丁酮	3.6	17	环己酮	3.1
7	甲基叔戊基醚	1.4	18	6- 甲基 2- 庚酮	1.7
8	2- 戊酮	2.4	19	二异丁基甲酮	1.5
9	乙基叔戊基醚	1.3	20	3- 辛酮	1.7
10	3- 戊酮	1.4	21	2- 辛酮	1.9
11	甲基叔丁基酮	1.4			

3.4 加标回收率

取空白样品，按照文中所述前处理方式，添加 0.5、5.0 和 50 mg/kg 三个不同浓度进行回收率测试，每个添加浓度平行处理 3 份。回收率结果见表 4 所示。0.5 mg/kg 加标浓度的平均回收率在 79.9%~102.5% 之间，RSD 在 2.3%~11.2% 之间；5.0 mg/kg 加标浓度的平均回收率在 78.1%~118.7% 之间，RSD 在 2.2%~18.0% 之间；50 mg/kg 加标浓度的平均回收率在 83.1%~99.4% 之间，RSD 在 4.8%~20.5% 之间。

表 4 回收率结果

No.	组分名称	添加水平 (0.5 mg/kg)		添加水平 (5.0 mg/kg)		添加水平 (50 mg/kg)	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	乙醚	101.9	3.1	104.2	15.7	86.4	18.5
2	丙酮	87.9	11.2	83.2	8.6	89.6	6.5
3	甲基叔丁基醚	93.7	4.4	103.5	7.5	90.4	18.6
4	二异丙基醚	92.4	6.4	118.7	17.7	88.8	20.1
5	乙基叔丁基醚	94.3	5.6	115.5	16.3	88.7	19.7
6	2- 丁酮	93.8	6.8	82.3	2.6	91.9	4.8
7	甲基叔戊基醚	93.7	6.4	111.6	15.0	90.0	18.9

8	乙基叔戊基醚	93.7	7.5	111.9	4.9	87.9	20.5
9	2- 戊酮	79.9	3.8	90.9	18.0	83.1	17.3
10	3- 戊酮	99.1	3.2	92.5	5.8	92.2	18.4
11	甲基叔戊丁基酮	93.8	3.7	97.5	8.8	92.7	17.6
12	4- 甲基 -2- 戊酮	94.3	5.0	98.5	8.4	95.5	17.8
13	2- 己酮	90.1	8.1	95.7	12.1	93.5	17.6
14	环戊酮	102.5	6.1	78.1	6.4	84.1	6.4
15	3- 庚酮	93.3	3.6	98.7	7.6	95.2	18.1
16	2- 庚酮	87.1	2.3	104.1	16.5	96.6	18.3
17	环己酮	88.0	10.6	79.6	6.1	88.3	7.1
18	6- 甲基 -2- 庚酮	86.6	5.4	95.5	2.2	99.0	18.9
19	二异丁基甲酮	88.9	7.0	110.9	13.4	96.5	19.5
20	3- 辛酮	85.2	4.5	98.1	6.9	97.2	19.1
21	2- 辛酮	87.0	5.7	99.0	5.3	99.4	18.9

3.5 样品测试结果

参照上文所述的前处理方法，分析了 3 份土壤样品，结果如表 5 所示：

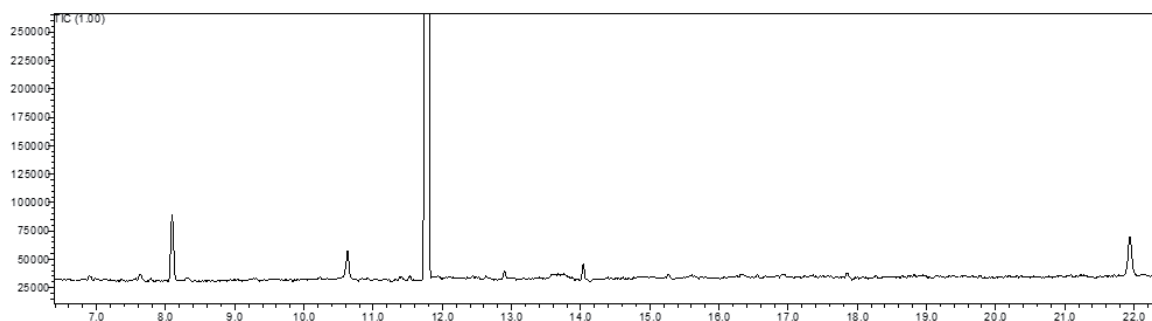


图 5 某土壤样品分析谱图

表 5 土壤样品测定结果 (mg/kg)

No.	化合物名称	土壤 #1	土壤 #2	土壤 #3	No.	化合物名称	土壤 #1	土壤 #2	土壤 #3
1	乙醚	N.D.	N.D.	N.D.	12	4- 甲基 -2- 戊酮	N.D.	N.D.	N.D.
2	丙酮	N.D.	12.68	23.40	13	2- 己酮	N.D.	N.D.	N.D.
3	甲基叔丁基醚	N.D.	N.D.	N.D.	14	环戊酮	N.D.	N.D.	N.D.
4	二异丙基醚	N.D.	N.D.	N.D.	15	3- 庚酮	N.D.	N.D.	N.D.
5	乙基叔丁基醚	0.01	0.012	N.D.	16	2- 庚酮	N.D.	N.D.	N.D.
6	2- 丁酮	N.D.	2.75	2.45	17	环己酮	N.D.	N.D.	N.D.
7	甲基叔戊基醚	0.014	0.01	0.01	18	6- 甲基 2- 庚酮	N.D.	N.D.	N.D.
8	2- 戊酮	N.D.	N.D.	N.D.	19	二异丁基甲酮	N.D.	N.D.	N.D.
9	乙基叔戊基醚	0.01	N.D.	0.01	20	3- 辛酮	N.D.	N.D.	N.D.
10	3- 戊酮	N.D.	0.13	0.14	21	2- 辛酮	N.D.	N.D.	N.D.
11	甲基叔丁基酮	N.D.	N.D.	N.D.					

注 :N.D. 表示未检出

■ 结论

本使用 AOC-6000 多功能自动进样器结合岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了一套快速、准确测定土壤及沉积物中 21 种酮类和醚类化合物的方法，在 1~100 μg 浓度范围内各目标组分线性良好；最低浓度点标准样品连续进样 6 针，各组分峰面积相对标准偏差均小于 10%，重复性良好。三个不同浓度点的回收率测试，回收率在 78~119% 之间。本方法简单快速，满足环境标准《土壤和沉积物 酮类和醚类化合物的测定 顶空 / 气相色谱 - 质谱法》（征求意见稿）要求，可用于环境检测实验室日常检测工作。

岛津应用云

