

GCMS 结合吹扫捕集测定环境水中 9 种酯类化合物含量

GCMS-452

摘要： 本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合吹扫捕集 PTA 3000 建立了环境水中 9 种酯类化合物的测定方法。样品置于棕色吹扫捕集瓶中，酯类化合物经吹扫捕集富集后用 GCMS 进行分析，以 SIM 方式进行采集，内标法定量。9 种酯类化合物浓度在 5~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内，各组分校准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.997 以上。取浓度 20 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液放入 6 个棕色吹扫捕集瓶中连续进样，峰面积 RSD% 为 2.2~4.6%，表明方法的精密度良好。加标浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 时，各组分的回收率在 79.2 ~ 108.6% 之间。该方法操作简单，定量数据准确可靠，满足日常水质中酯类化合物的检测要求。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 吹扫捕集 酯类化合物 环境水

酯类化合物在工业上用途甚广，可用作纤维、油类、胶类、树脂等化合物的良好溶剂；塑料和制药工业可用作原料；也用于食品加工和化妆品中的香料等。在工业生产过程及日常生活使用中，酯类化合物可能被排放到环境中，污染环境。

酯类化合物大多属微毒至中等毒类，对机体的影响，主要是对神经系统的麻醉作用和器质性损害，以及对眼、呼吸道粘膜和皮肤的刺激作用，有些酯类化

合物大剂量接触可引起肝、肾损害。皮肤长期接触，可使组织脱脂和脱水而引起皮炎。

本文参照青海省标准化协会团体标准《水质 9 种酯类化合物的测定 吹扫捕集 / 气相色谱 - 质谱法》（征求意见稿），采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合吹扫捕集 PTA 3000 建立了环境水中 9 种酯类化合物的测定方法。该方法操作简单，定量数据准确可靠，满足日常水质中酯类化合物的检测要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪 GCMS-QP2020 NX
PTA 3000 吹扫捕集自动进样装置

1.2 分析条件

1.2.1 吹扫捕集条件

吹扫气：高纯氦气	捕集阱捕集温度：-35 $^{\circ}\text{C}$
吹扫温度：40 $^{\circ}\text{C}$	捕集阱解析时间：2 min
吹扫流速：40 mL/min	捕集阱解析温度：200 $^{\circ}\text{C}$
吹扫时间：11 min	流路温度：200 $^{\circ}\text{C}$

1.2.2 GCMS 条件

色谱柱：SH-Rtx-624, 60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μm	
柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _120 $^{\circ}\text{C}$ _40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _240 $^{\circ}\text{C}$ (6 min)	
进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$	离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$
进样方式：分流进样，分流比：10:1	接口温度：240 $^{\circ}\text{C}$
载气控制方式：线速度，36.7 cm/sec	采集模式：SIM，各化合物参数见表 1

■ 样品前处理

往 50 mL 容量瓶中加入一定量的内标溶液，用水样定容至 50 mL，摇匀。将添加内标的水样转移至 40 mL 棕色吹扫捕集瓶中，加满至上部无空气，拧紧瓶盖，放入吹扫捕集装置的自动进样盘。吹扫捕集装置自动吸取 5 mL 水样至样品管，水样中的待测物经过氦气吹扫进入到捕集阱，通过对捕集阱的加热解析，待测物被导入到 GCMS 进行分析。

■ 结果与讨论

3.1 仪器性能检查

按照 2. 样品前处理步骤，将一定浓度的 4- 溴氟苯标准溶液通过吹扫捕集装置进样，用 GCMS 进行分析。4- 溴氟苯的关键离子丰度结果见图 1，质量数 50、75、95、96、173、174、175、176 和 177 相对丰度均符合要求。

质谱检查

- 计数 1

数据	数据文件路径	样品名称	样品 ID	分析日期	数据文件状态
数据 1:	C:\Users\skchuh\Desktop\BFB调谐\BFB-001.qgd			2022/1/19 13:42:49	正常

- Benzene, 1-bromo-3-fluoro-

m/z	质谱检查评定标准	相对丰度	状态
50	15 to 40 percent of mass 95	19.902203	通过
75	30 to 60 percent of mass 95	49.053116	通过
95	base peak, 100 percent	100.000000	通过
96	5 to 9 percent of mass 95	6.587018	通过
173	< 2 percent of mass 174	0.578742	通过
174	> 50 percent of mass 95	50.810774	通过
176	95 to 100 percent of mass 174	95.839672	通过
177	5 to 9 percent of mass 176	7.046239	通过

图 1 4- 溴氟苯离子相对丰度

3.2 标准溶液色谱图

9 种酯类化合物及内标物色谱图如图 2 所示。

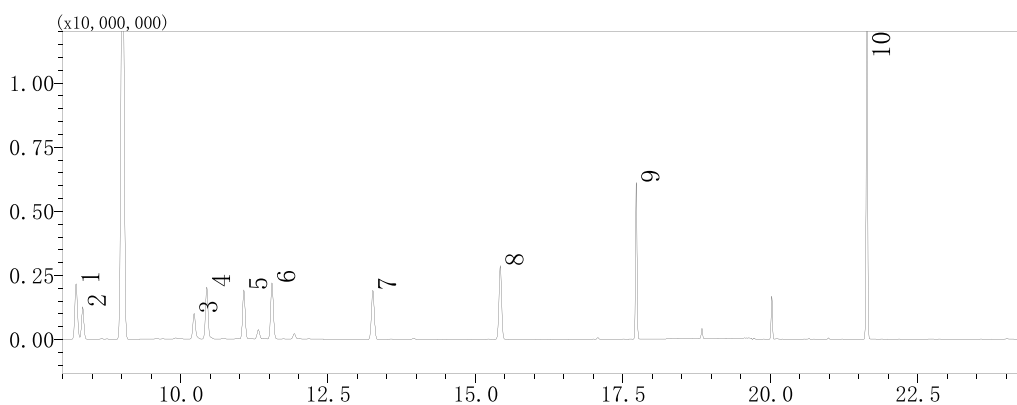


图 2 9 种酯类化合物及内标物色谱图 (浓度 200 µg/L)

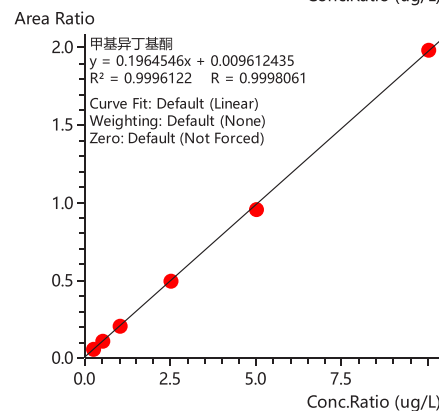
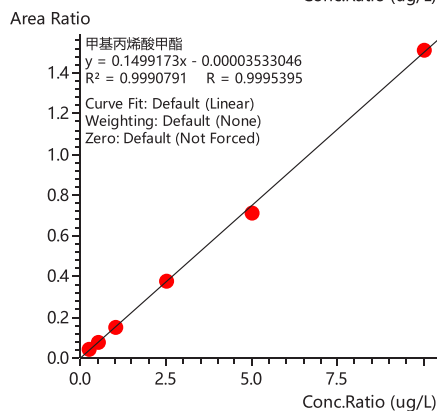
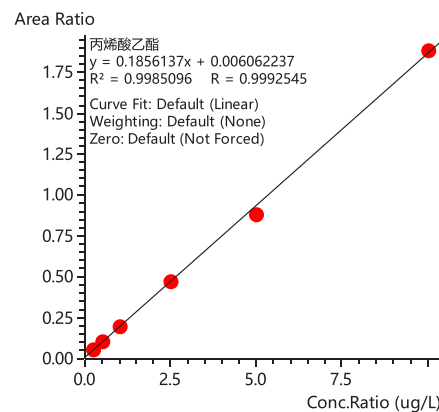
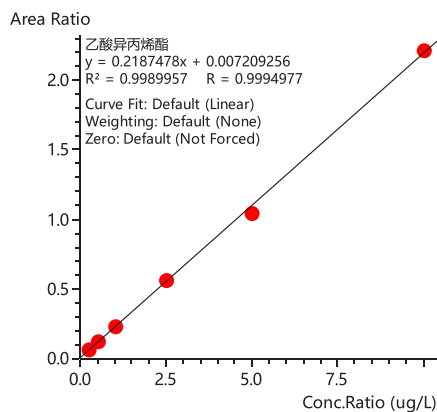
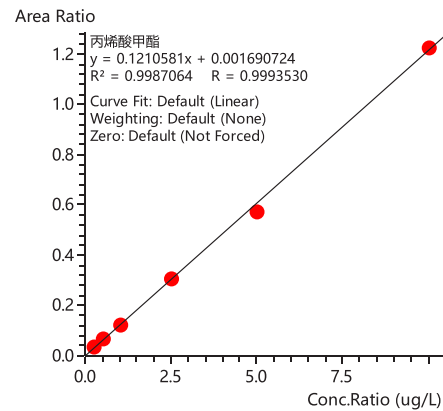
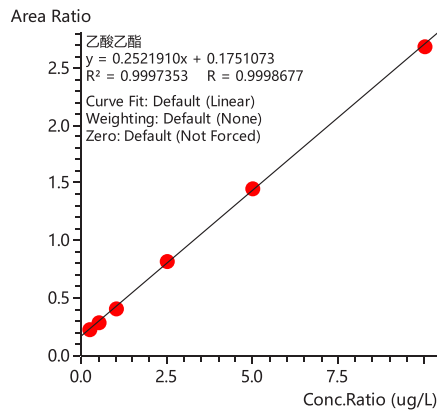
表 1 化合物信息

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	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	8.240	43	61、70
2	丙烯酸甲酯	Methyl acrylate	96-33-3	8.339	55	85、42
3	氟苯 (IS)	Fluorobenzene	462-06-6	10.228	96	70、50
4	乙酸异丙烯酯	Isopropenyl acetate	108-22-5	10.441	43	58、72

5	丙烯酸乙酯	Ethyl Acrylate	140-88-5	11.071	55	56、45
6	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	80-62-6	11.546	41	69、100
7	甲基异丁基酮	Methyl isobutyl ketone ketone	108-10-1	13.255	43	58、57
8	乙酸丁酯	n-Butyl acetate	123-86-4	15.414	43	56、73
9	丙烯酸丁酯	Butyl Acrylate	141-32-2	17.722	55	56、73
10	丙烯酸异辛酯	2-Ethylhexyl acrylate	103-11-7	21.628	55	70、57

3.3 标准曲线、检出限及重复性实验

配置目标物浓度为 5、10、20、50、100 和 200 $\mu\text{g/L}$ 标准系列，内标浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ ，以浓度比为横坐标，定量离子峰面积比为纵坐标进行线性拟合，各组标准曲线如图 3 所示。各组标准曲线相关系数如表 2 所示。根据最低点标样数据，以 3 倍信噪比（峰至峰）计算各组分仪器检出限。各组分检出限如表 2 所示。取浓度点 20 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，各组分峰面积 RSD% 值如表 2 所示。



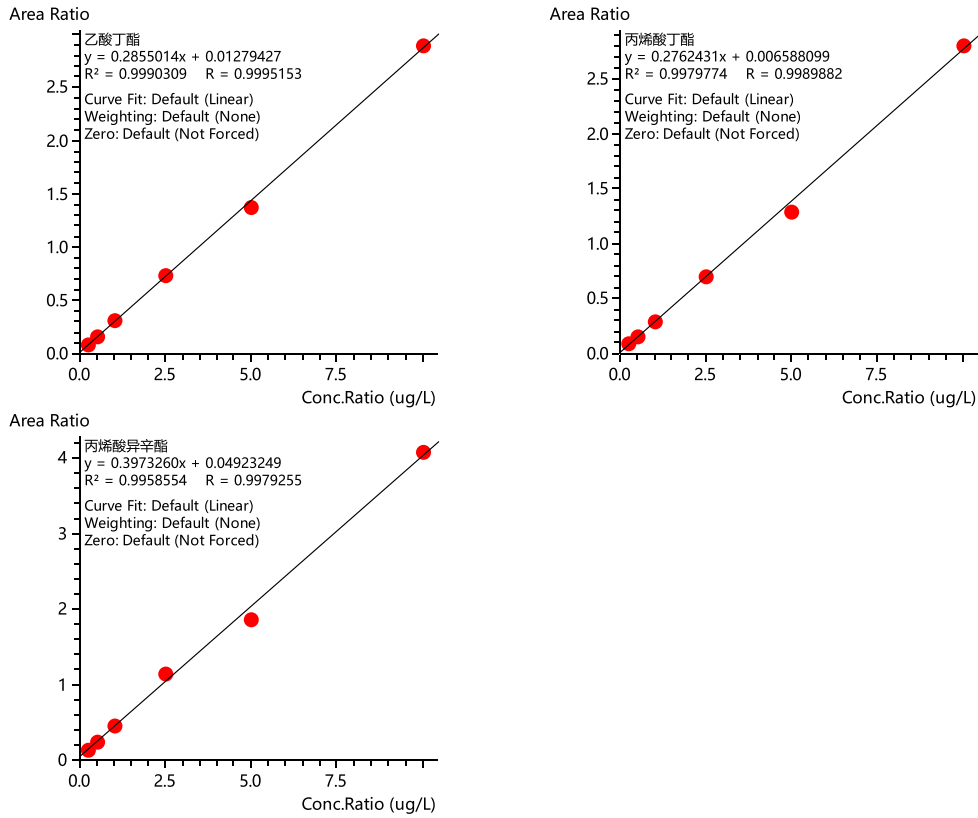
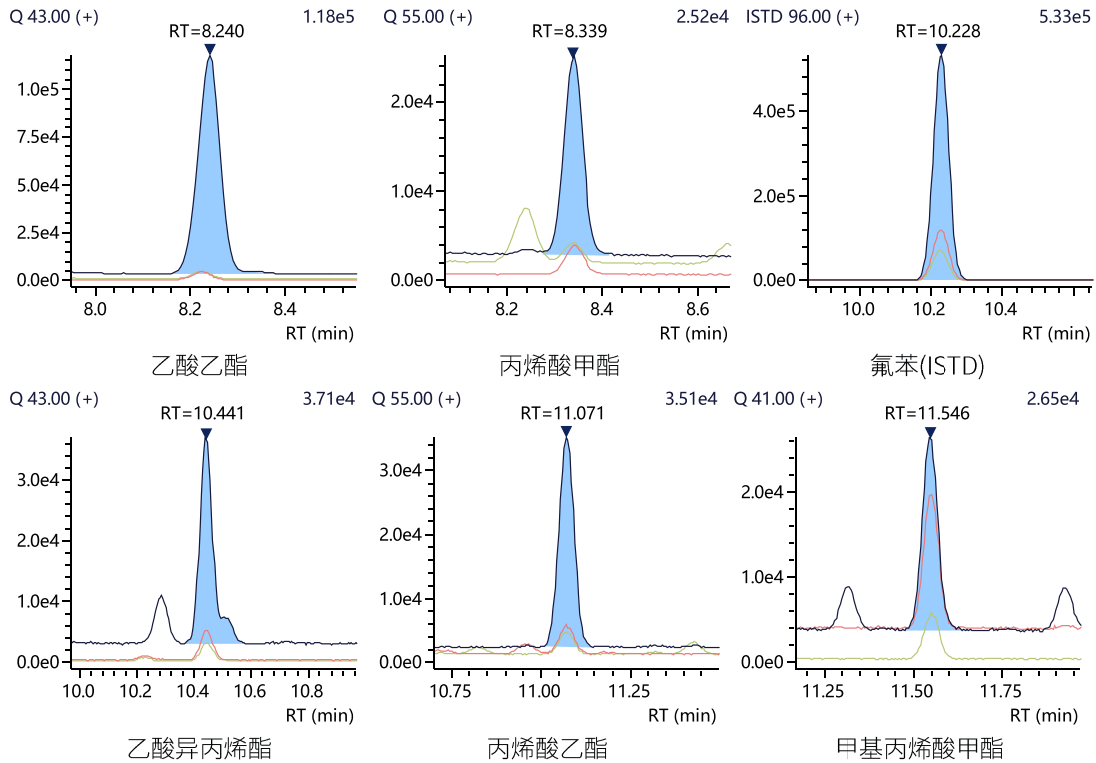


图3 9种酯类化合物标准曲线



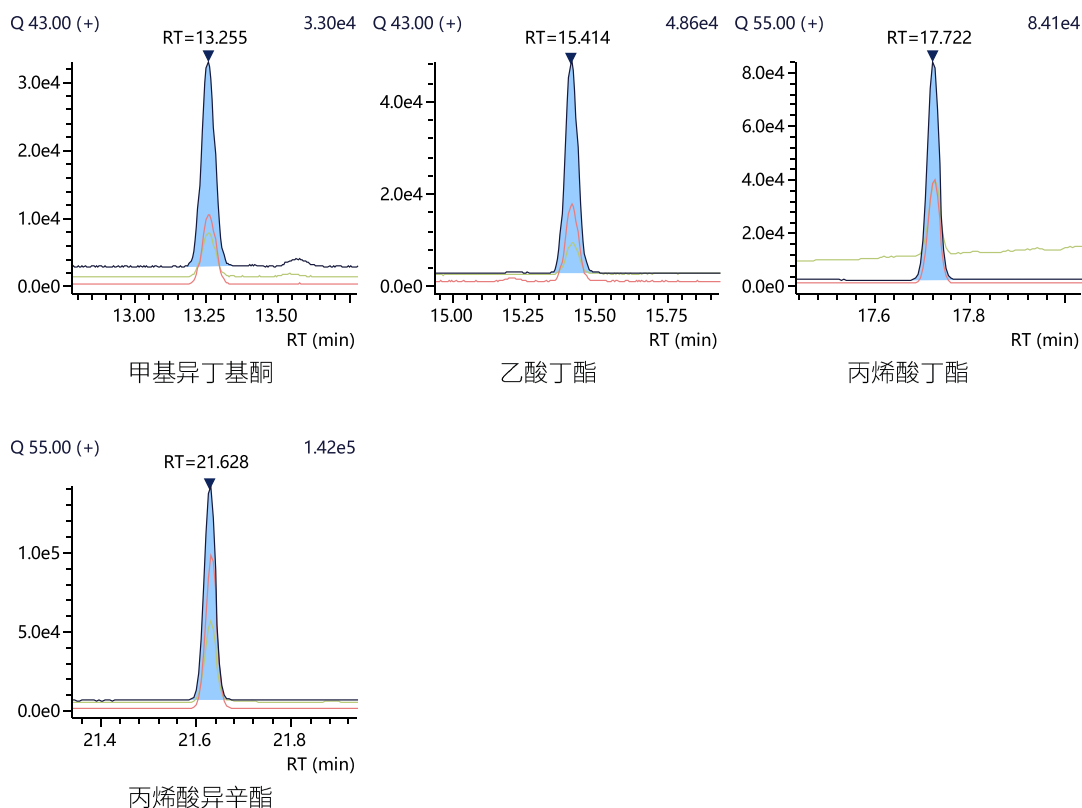


图 4 9 种酯类化合物及内标质量色谱图 (浓度 5 µg/L)

表 2 化合物标准曲线相关系数、仪器检出限和重复性结果

No.	化合物名称	相关系数	检出限 (µg/L)	峰面积 RSD% (n=6)
1	乙酸乙酯	0.9998	0.041	4.6
2	丙烯酸甲酯	0.9993	0.092	2.3
3	乙酸异丙烯酯	0.9994	0.015	2.2
4	丙烯酸乙酯	0.9992	0.054	2.6
5	甲基丙烯酸甲酯	0.9995	0.116	3.2
6	甲基异丁基酮	0.9998	0.071	2.3
7	乙酸丁酯	0.9995	0.122	2.8
8	丙烯酸丁酯	0.9989	0.034	3.5
9	丙烯酸异辛酯	0.9979	0.050	3.4

3.4 样品加标回收率

在空白样品中添加目标组分标准溶液，添加浓度为 20 µg/L，平行处理 3 份，样品加标回收率结果见表 3。

表 3 回收率结果

No.	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	乙酸乙酯	79.2	6.7
2	丙烯酸甲酯	100.4	0.9
3	乙酸异丙烯酯	103.5	2.5
4	丙烯酸乙酯	102.5	1.1
5	甲基丙烯酸甲酯	108.6	1.2

6	甲基异丁基酮	102.9	0.9
7	乙酸丁酯	103.1	1.4
8	丙烯酸丁酯	103.5	1.3
9	丙烯酸异辛酯	99.6	1.5

3.5 实际样品测试

取某环境水样，采用以上方法进行检测，得到样品色谱图如图 5，水样中未检测出以上 9 种酯类化合物。

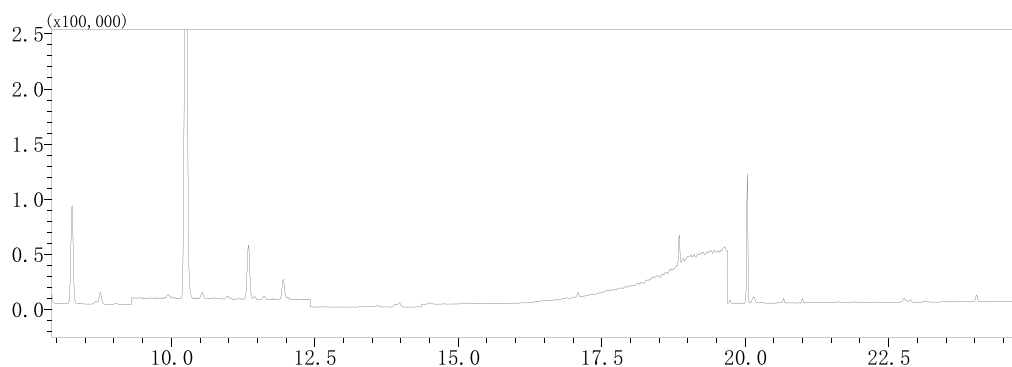


图 5 样品色谱图

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合 PTA 3000 吹扫捕集建立了环境水中 9 种酯类化合物的测定方法。9 种酯类化合物浓度在 5~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内，各组分校准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.997 以上。取浓度 20 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液放入 6 个棕色吹扫捕集瓶中连续进样，峰面积 RSD% 为 2.2~4.6%，表明方法的精密度良好。加标浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 时，各组分的回收率在 79.2 ~ 108.6% 之间。该方法操作简单，定量数据准确可靠，满足日常水质中酯类化合物的检测要求。

岛津应用云

