

# TD-GCMS 法测定固定污染源中酯类化合物的含量

## GCMS-334

**摘要：**本文建立了热脱附 - 气相色谱质谱联用仪测定固定污染源排气中 8 种酯类化合物含量的分析方法。结果表明：在 5~500 ng 浓度范围内，各化合物的线性相关系数 R 均在 0.999 以上，线性关系良好。方法检出限为 0.014~0.077 ng。取 50 ng 的标准溶液重复进样 6 次，各组分峰面积的相对标准偏差（RSD%）均在 3.87% 以下，精密度良好。实际样品在含量为 50 ng 的加标水平下，各组分的基质加标回收率为 70.6~97.8 %。本方法参照 HJ732-2014, HJ 734-2014, GBZ/T 160.63-2007 和 GBZ/T 160.64-2007 等标准，操作简单、灵敏度高，可作为固定污染源中酯类化合物的测定提供参考。

**关键词：**热脱附 - 气相色谱质谱联用仪 固定污染源 酯类化合物

挥发性有机物污染防治工作是整个“十三五”规划工作中大气环境治理的重中之重，国家计划到 2020 年，健全以改善环境空气质量为核心的 VOCs 污染防治管理体系，实施重点地区、重点行业 VOCs 污染减排，排放总量下降 10% 以上，实现环境空气质量持续改善。

涂装行业作为 VOCs 排放重点监控行业，由于使用的涂装漆料成分复杂，含有苯系物，酯类，烷烃类等物质。且涂装工艺复杂，其中一些使用传统涂装工艺的生产单位排放的酯类物质排放浓度甚至超过苯系物的浓度。现国家对重点 VOCs 行业的排放监管越发

严格，对于在线监测要求日益提高，所以预先准确检测涂装行业排气口酯类物质含量，对后续固定污染源在线监测工作可以起到很好的警示作用。

本文参考《HJ732-2014 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法》，《HJ 734-2014 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附 - 热脱附 / 气相色谱 - 质谱法》，采用岛津 TD-30R+ GCMS-QP2020 NX 热脱附 - 气质联用仪，建立快速分析固定污染源中酯类化合物的检测方法，该方法操作简单、灵敏度高，完全满足大批量测试的要求。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津热脱附 - 气质联用仪 TD-30R+ GCMS-QP2020

### 1.2 分析条件

TD-30R 仪器条件

吸附管：Tenax

预吹扫条件：50°C，20 mL/min（1 min）

吸附管脱附条件：300°C 脱附样品收集于冷阱（8 min）

冷阱脱附进样条件：300°C 脱附样品 GC 进样（5 min）

GCMS 仪器条件：

色谱柱：Rtx-624 60 m×0.32 mm×1.80 μm

柱温程序：50°C (5 min)\_5°C /min\_130°C \_15°C /min\_280°C (5 min)

载气控制方式：恒线速度

线速度：28.1 cm/sec

进样方式：分流进样

分流比：20:1

离子源温度：200℃

接口温度：280℃

扫描方式：FASST (SCAN&SIM)

### 1.3 标线及样品采集

取 1000 mg/L 酯类标液，用甲醇稀释配置为 5, 10, 50, 100, 500 mg/L 的浓度梯度备用。制作标准曲线时，使用专用的制标仪分别往不同的干净的 TENAX 管中注入 1 μL 的标液，保持制标仪氮气流量 40 mL/min，3 分钟，得到标准梯度为 5、10、50、100 和 500ng 的标准样品 Tenax 管，随后盖上对应管盖，上机测试。

实际固定污染源样品分别前往现场采集：使用 1L 气袋，将气袋旋钮旋转半圈后接入真空箱采样口。设置样品气体洗涤次数为 3 次，设置采样枪加热温度为 120℃，开始采样。采样结束后将气袋旋钮关紧，从采样口取下。将采样完成的气袋连接上 Tenax 管，Tenax 管另一端通过短软管与 Tenax 管采样器连接。设置采样流量为 50 mL/min，采样 2 分钟，采集体积为 100 mL。采样完成后，将 tenax 管取下，两端盖上盖子。

## 结果讨论

### 2.1 标准品图谱

8 种酯类化合物的谱图见图 1，相关化合物信息见表 1，质量色谱图如图 2 所示。

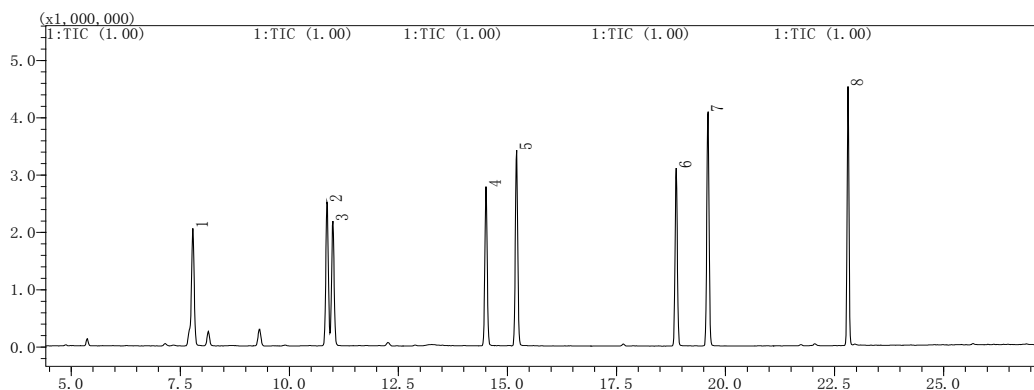


图 1 酯类标准品 TIC 图

表 1 酯类化合物信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	乙酸甲酯	Acetic acid, methyl ester	79-20-9	7.747	43	74、42
2	乙酸乙酯	Ethyl Acetate	141-78-6	10.813	43	45、61
3	丙烯酸甲酯	2-Propenoic acid, methyl ester	96-33-3	10.947	55	85、58
4	丙烯酸乙酯	2-Propenoic acid, ethyl ester	140-88-5	14.456	55	56、45
5	乙酸丙酯	n-Propyl acetate	109-60-4	15.155	43	61、73
6	丙烯酸丙酯	n-Propyl acrylate	925-60-0	18.817	55	73、42
7	乙酸丁酯	Acetic acid, butyl ester	123-86-4	19.545	43	56、73
8	丙烯酸丁酯	2-Propenoic acid, butyl ester	141-32-2	22.767	55	56、73

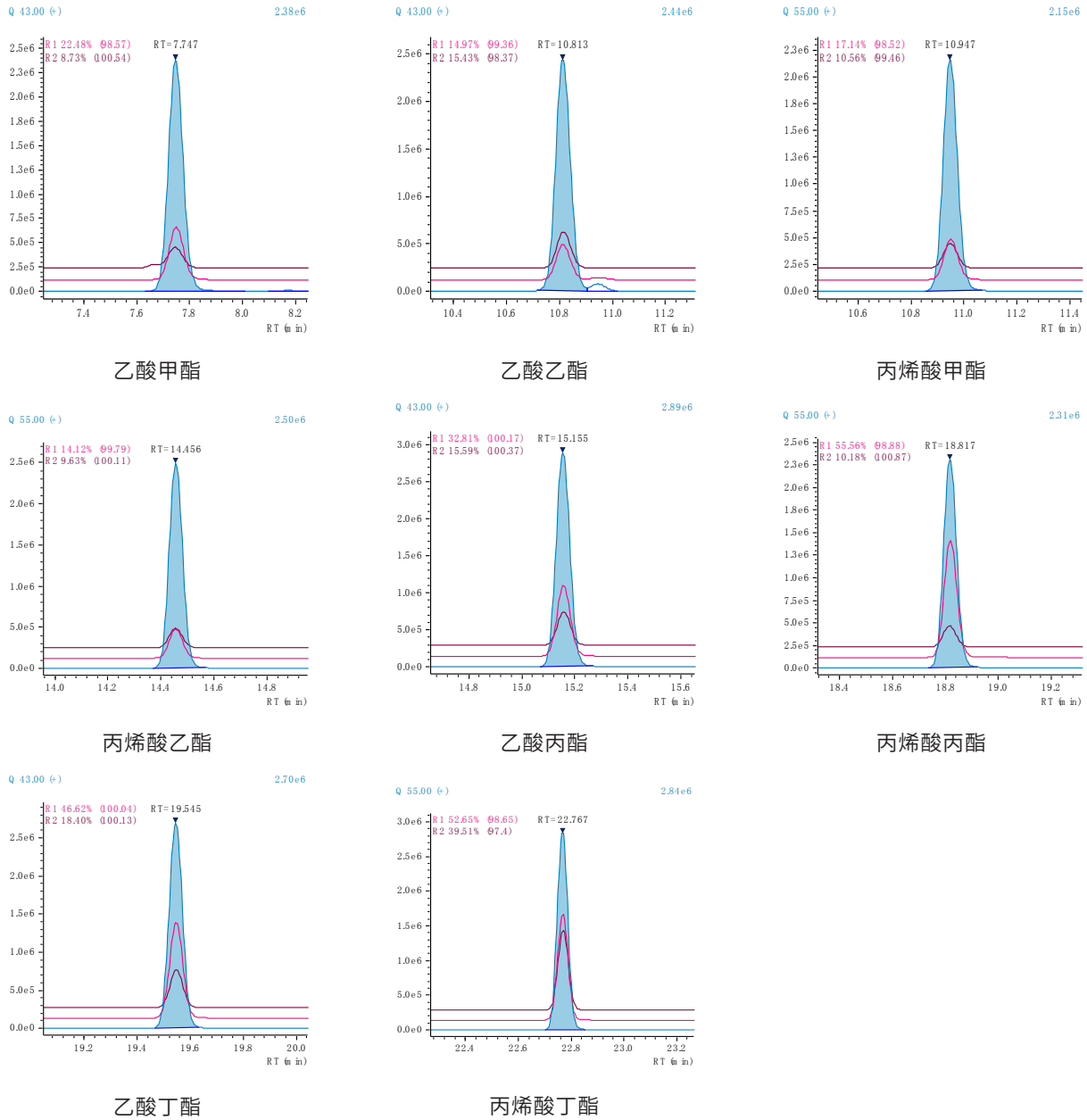
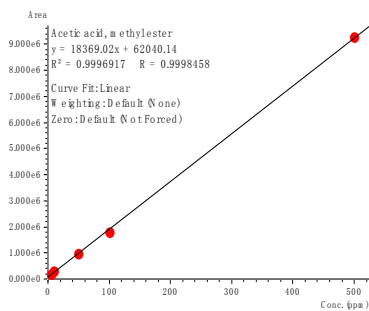


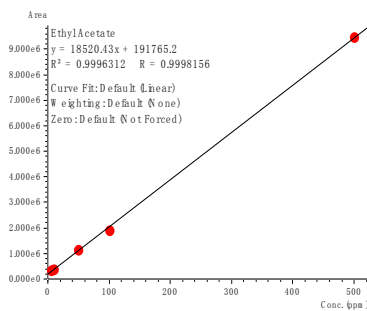
图 2 酯类化合物质量色谱图

## 2.2 标准曲线与检出限

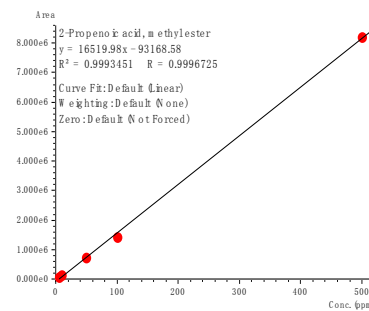
制备 5 个不同浓度的标准品采样管，目标组分浓度分别为 5、10、50、100 和 500 ng。以浓度为横坐标，峰面积比为纵坐标做标准曲线，各化合物标准曲线如图 3 所示。根据 5 ng 标样数据，以 3 倍信噪比（峰至峰）计算各组分方法检出限。线性相关系数和检出限见表 2。



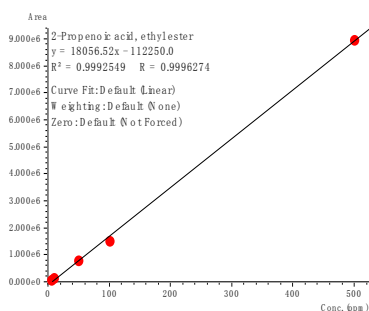
乙酸甲酯



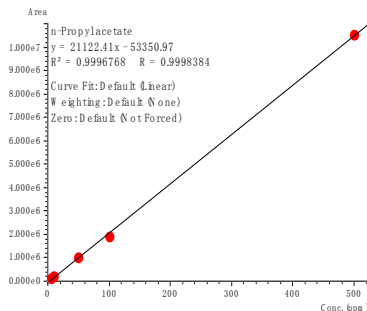
乙酸乙酯



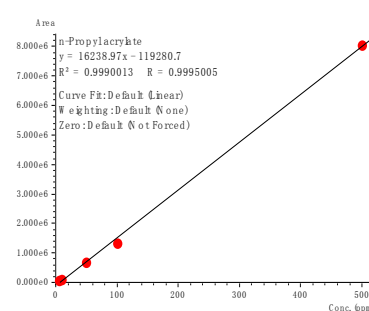
丙烯酸甲酯



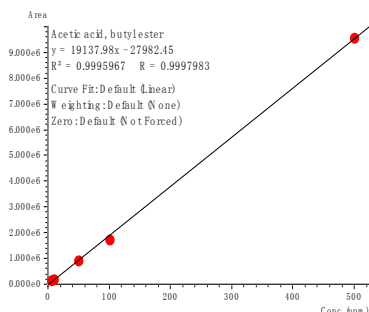
丙烯酸乙酯



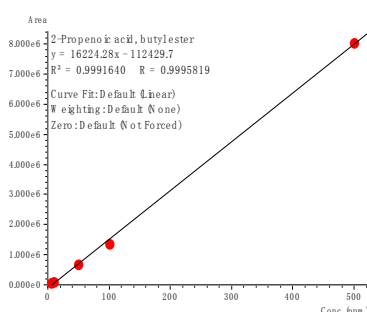
乙酸丙酯



丙烯酸丙酯



乙酸丁酯



丙烯酸丁酯

图 3 酯类准品校准曲线

表 2 酯类化合物标准曲线线性系数和检出限 (ng)

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (ng)	No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (ng)
1	乙酸甲酯	0.9999	0.016	5	乙酸丙酯	0.9998	0.077
2	乙酸乙酯	0.9999	0.022	6	丙烯酸丙酯	0.9995	0.034
3	丙烯酸甲酯	0.9997	0.050	7	乙酸丁酯	0.9998	0.014
4	丙烯酸乙酯	0.9996	0.033	8	丙烯酸丁酯	0.9996	0.029

### 2.3 重复性结果

取浓度为 50 mg/L 的标准溶液 1μL, 保持载气通过的状态下, 制成绝对量为 50 ng 的 6 根标准管。分别进样, 考察仪器重复性, 各组峰面积及 RSD% 见表 3。

表 3 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	乙酸甲酯	1009845	936939	978257	964147	1000644	937561	3.18
2	乙酸乙酯	1162326	1101181	1177900	1115754	1128763	1118817	2.61
3	丙烯酸甲酯	751879	703412	758371	718636	733440	686364	3.85
4	丙烯酸乙酯	819533	759924	822446	775959	798294	757014	3.66
5	乙酸丙酯	1059600	999200	1062078	1017088	1037029	994498	2.86
6	丙烯酸丙酯	700694	655273	700033	667675	679208	652187	3.15
7	乙酸丁酯	984435	922985	983830	934574	963294	923146	3.03
8	丙烯酸丁酯	710135	663329	709084	672150	689241	643933	3.87

## 2.4 样品测试

样品 1 (采集于浙江某汽车轮毂喷涂公司), 样品 2 (广州某家具涂装公司) 按上述方法上机测试, 得到的谱图如图 4, 具体测试结果见表 4

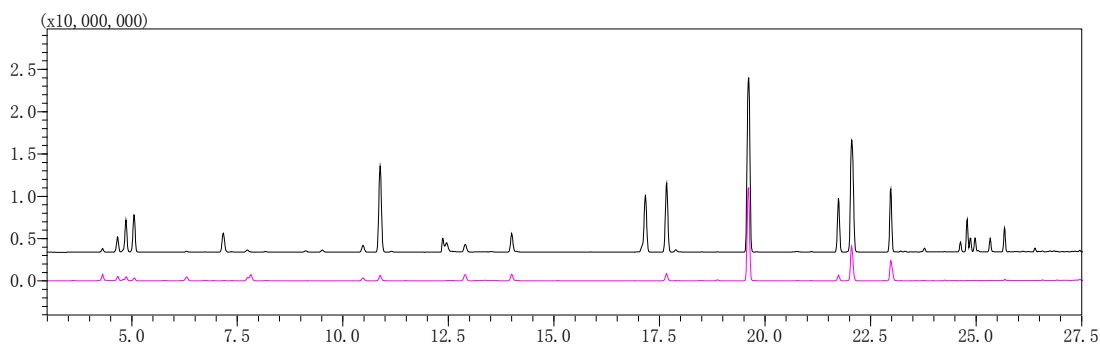


图 4 样品色谱图。黑色：样品 1，粉色：样品 2

表 5 样品测试结果

No.	化合物名称	样品 1 (mg/m <sup>3</sup> )	样品 2 (mg/m <sup>3</sup> )	No.	化合物名称	样品 1 (mg/m <sup>3</sup> )	样品 2 (mg/m <sup>3</sup> )
1	乙酸甲酯	/	1.09	2	乙酸乙酯	14.11	0.77
3	丙烯酸甲酯	0.06	0.06	4	丙烯酸乙酯	/	/
5	乙酸丙酯	/	/	6	丙烯酸丙酯	/	/
7	乙酸丁酯	19.80	9.69	8	丙烯酸丁酯	0.08	0.08

注：/ 表示未检出

## 2.5 样品加标回收率

取空白样品 3, 添加酯类混标 50 ng。测定结果及加标回收率结果见表 6。

表 6 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	测定浓度 (ng)		平均回收率 (%)
		1	2	
1	乙酸甲酯	43.8	50.5	94.3
2	乙酸乙酯	34.6	36.0	70.6
3	丙烯酸甲酯	44.0	46.9	90.8
4	丙烯酸乙酯	44.4	47.4	91.8
5	乙酸丙酯	43.8	46.9	90.7
6	丙烯酸丙酯	45.0	48.0	93.0
7	乙酸丁酯	44.7	47.2	91.9
8	丙烯酸丁酯	47.7	50.2	97.8

注：/ 为未检出

## ■ 结论

本方法采用岛津 热脱附 - 气相色谱质谱联用仪检测固定污染源中 8 种酯类化合物含量，在 5~500 ng 的浓度范围内，各化合物的线性相关系数 R 均在 0.999 以上，线性关系良好。方法检出限为 0.014~0.077 ng。取 50 ng 的标准溶液重复进样 6 次，各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 3.87% 以下，精密度良好。实际样品在含量为 50 ng 的加标水平下，各组分的基质加标回收率为 70.6~97.8 %。本方操作简单、灵敏度高，可作为固定污染源中酯类化合物的测定提供参考。

岛津应用云

