

杜世娟, 田菲菲, 李月琪, 等. GCMS 结合顶空 Trap 模式测定废液中酯类化合物[J]. 环境化学, 2023, 42(8): 2853-2855.

DU Shijuan, TIAN Feifei, LI Yueqi, et al. Determination of ester compounds in waste liquid by GCMS combined with headspace Trap mode[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (8): 2853-2855.

## GCMS 结合顶空 Trap 模式测定废液中酯类化合物

杜世娟\* 田菲菲 李月琪 邓晓丽 范军 黄涛宏

(岛津企业管理(中国)有限公司, 北京, 100020)

**摘要** 本文使用气相色谱质谱联用仪结合顶空 Trap 模式建立了废液中 6 种酯类化合物的测定方法. 样品置于密封顶空瓶中, 80℃ 平衡 25 min 后, Trap 模式进行富集, 经 GCMS 进行分析, 以 SIM 方式进行采集, 外标法定量. 6 种酯类化合物在 10—200  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的浓度范围内相关系数  $R$  在 0.999 以上. 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  标准溶液放入 6 个 20 mL 顶空瓶中连续进样, 峰面积 RSD% 为 1.6%—3.9%. 该方法简单易操作, 富集效率高, 是废液中酯类化合物的有效分析方法.

**关键词** 气相色谱质谱联用仪, Trap 模式, 酯类化合物.

## Determination of ester compounds in waste liquid by GCMS combined with headspace Trap mode

DU Shijuan\* TIAN Feifei LI Yueqi DENG Xiaoli FAN Jun HUANG Taohong

(Shimadzu (China) Co., LTD, Beijing, 100020, China)

**Abstract** In this paper, a method for determination of 6 ester compounds in waste liquid was established by using Gas chromatography-Mass spectrometry combined with headspace Trap mode. The sample was placed in a sealed headspace bottle, which was equilibrated at 80℃ for 25 minutes. Then it was enriched in Trap mode, analyzed by GCMS with SIM mode and quantified by external standard method. The linearity of 6 ester compounds was good in the concentration range of 10—200  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . The correlation coefficients were greater than 0.999. The peak area RSD% of 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ester compounds was 1.6%—3.9%. The method is simple and easy to operate, with high enrichment efficiency. It is an effective method for analyzing ester compounds in waste liquid.

**Keywords** GCMS, Trap mode, ester compounds.

酯类化合物具有良好的溶解性、快干性等优异的化学性能, 可作为工业溶剂、粘合剂、萃取剂、清洗剂等, 广泛应用于工业生产. 乙酸丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸异辛酯等是工业生产中应用广泛的酯类物质. 它们属于挥发性有机物, 可经皮肤和呼吸道吸收, 人体长期与酯类化合物接触会刺激呼吸道并对神经系统产生有害影响, 引起咳嗽、胸闷、呼吸困难等<sup>[1]</sup>.

工业生产产生的废液中往往会含有酯类化合物, 需要对酯类化合物进行测定, 达标后方可排放. 顶空作为废液中挥发性有机物常用的前处理方式, 具有前处理简单、受基体干扰小等优点<sup>[2-3]</sup>. Trap 模式是顶空 HS-20 NX 特有的模式, 可将顶空挥发出来的物质在低温条件下捕集于捕集阱中, 通过加热后再进行脱附. 与传统顶空相比, Trap 模式富集效率更高, 更适合废液中低浓度酯类化合物的富集.

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合 HS-20 NX Trap 模式, 建立了废液中 6 种酯类化合物的测定方法.

### 1 实验部分(Experimental section)

#### 1.1 分析条件

GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪; HS-20 NX 顶空自动进样器.

\* 通信联系人 Corresponding author, Tel: 010-85252419, E-mail: spkdsj@shimadzu.com.cn

HS-20 NX Trap 模式分析条件: 平衡温度 80℃; 平衡时间 25 min; 定量环温度 150℃; 传输线温度 150℃; 捕集阱填料: Tenax TA; 捕集阱冷却温度 25℃; 捕集阱加热温度 280℃; 样品瓶加压气压 160 kPa; 样品瓶加压时间 2 min; 进样时间 3 min; 多元进样次数 3 次; 干吹气压 20 kPa; 干吹时间 1 min.

GCMS 条件: 色谱柱 SH-Rxi-624 Sil MS, 30 m×0.25 mm×1.4 μm; 柱温程序: 40℃ (4 min) 以 4℃·min<sup>-1</sup> 上升至 70℃ 以 30℃·min<sup>-1</sup> 上升至 220℃ (2 min); 进样方式: 分流进样, 分流比 20:1; 载气控制方式恒流: 1.00 mL·min<sup>-1</sup>; 离子化方式: EI; 离子源温度 200℃; 接口温度 230℃; 检测器电压 1.2 kV; 采集方式 SIM.

## 1.2 样品前处理

取 5 mL 样品到 20 mL 顶空瓶中, 在 1.1 分析条件下进 GCMS 进行分析.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 顶空条件优化

对顶空平衡温度、平衡时间和多元进样次数 3 个参数进行了优化. 顶空平衡温度考察了 60℃、70℃、80℃ 和 90℃, 6 种酯类化合物的峰面积随着平衡温度升高逐渐增大. 考虑到废液中含有大量的水(沸点 100℃), 为了防止大量水分挥发进入顶空系统, 推荐使用平衡温度 80℃.

采用顶空平衡温度 80℃, 考察了 6 种酯类化合物的峰面积随平衡时间的变化(15 min、20 min、25 min 和 30 min). 当平衡时间为 25 min 时 6 种酯类化合物的峰面积最大, 继续延长平衡时间峰面积不再增大, 推荐使用平衡时间 25 min.

采用顶空平衡温度 80℃, 平衡时间 25 min, 考察了多元进样次数(3 次、4 次、5 次和 6 次). 6 种酯类化合物的峰面积随着进样次数的增加变化不大, 推荐多元进样次数为 3 次.

### 2.2 标准方法的建立

用空白试剂水分别配制浓度为 10、20、50、100、200 μg·L<sup>-1</sup> 的 6 种酯类化合物标准溶液, 取 5 mL 到 20 mL 顶空瓶, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标建立标准曲线. 标准溶液色谱图见图 1, 6 种酯类化合物组分信息详见表 1.

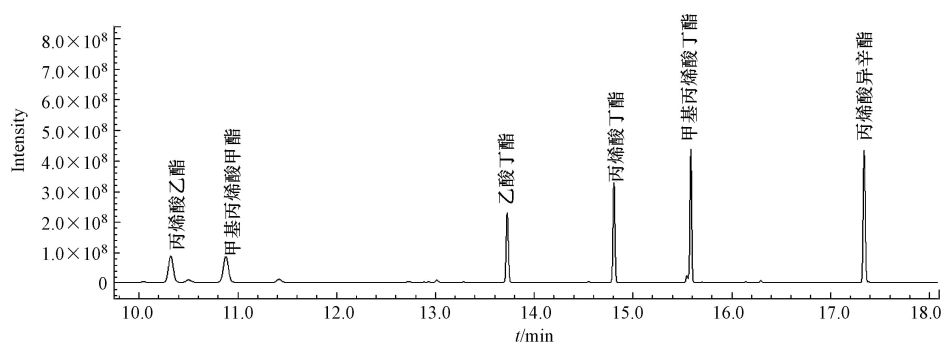


图 1 标准溶液色谱图(200 μg·L<sup>-1</sup>)

Fig.1 The chromatogram of standard solution(200 μg·L<sup>-1</sup>)

表 1 6 种酯类化合物组分信息

Table 1 The information of 6 kinds of ester compounds

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	丙烯酸乙酯	Ethyl acrylate	140-88-5	10.310	55	27, 56
2	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	80-62-6	10.869	41	69, 100
3	乙酸丁酯	Butyl acetate	123-86-4	13.720	43	56, 73
4	丙烯酸丁酯	Butyl acrylate	141-32-2	14.799	55	56, 73
5	甲基丙烯酸丁酯	Butyl methacrylate	97-88-1	15.578	69	41, 87
6	丙烯酸异辛酯	Isooctyl acrylate	103-11-7	17.329	55	70, 57

分别取 5 mL 浓度为 10 μg·L<sup>-1</sup> 标准溶液, 放入 6 个 20 mL 顶空瓶中, 连续进样, 考察仪器的重复性, 结果见表 2. 根据 10 μg·L<sup>-1</sup> 标样数据, 以 3 倍信噪比计算 6 种酯类化合物的检出限, 各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示.

表 2 6 种酯类化合物相关系数、重复性和检出限

Table 2 The correlation coefficient, defection limits and repeatability of 6 kinds of ester compounds

No.	中文名称	相关系数R	峰面积RSD/%	检出限/(μg·L <sup>-1</sup> )
1	丙烯酸乙酯	0.9999	2.2	0.07

续表 2

No.	中文名称	相关系数 $R$	峰面积RSD/%	检出限/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
2	甲基丙烯酸甲酯	0.9998	1.7	0.09
3	乙酸丁酯	0.9996	1.6	0.04
4	丙烯酸丁酯	0.9997	1.9	0.05
5	甲基丙烯酸丁酯	0.9997	1.9	0.06
6	丙烯酸异辛酯	0.9993	3.9	0.05

### 2.3 实际样品检测

取 5 mL 废液, 按照 1.2 处理, 测定结果如表 3 所示.

表 3 样品中 6 种酯类化合物浓度

Table 3 The concentration of 6 kinds of ester compounds in the sample

No.	组分名称	浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	No.	组分名称	浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1	丙烯酸乙酯	N.D.	4	丙烯酸丁酯	N.D.
2	甲基丙烯酸甲酯	5.27	5	甲基丙烯酸丁酯	N.D.
3	乙酸丁酯	N.D.	6	丙烯酸异辛酯	N.D.

注: N.D.表示未检出

### 3 结论(Conclusion)

使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合 HS-20 NX Trap 模式, 采用 SIM 方式测定了废液中 6 种酯类化合物的含量. 在  $10\text{--}200\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  浓度范围内, 各组分标准曲线线性良好, 相关系数  $R$  均在 0.999 以上. 取浓度为  $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  标液, 连续 6 次进样测试, 各组分峰面积 RSD% 在 1.6—3.9% 之间, 表明方法精密度良好. 该方法操作简单, 定量准确可靠, 检出限低, 可用于废液中微量酯类化合物的检测.

### 参考文献 (References)

- [1] 吴晓春. 挥发性有机物的危害和治理策略分析 [J]. 化工设计通讯, 2022, 48(9): 80-82.
- [2] 朱玉艳. 顶空-气相色谱法测定地表水中 6 种乙酸酯类化合物 [J]. 环境监测与预警, 2017, 9(4): 32-34.
- [3] 陈峰, 唐访良, 徐建芬, 等. 顶空-GC/MS 法同时测定废水中 16 种挥发性酮、醇、酯、腈类化合物 [J]. 质谱学报, 2012, 33(3): 168-174.