

吹扫捕集-气质联用法测定水中9种酯类物质

戴玄吏¹, 李丹², 陈昕丽³, 余益军¹, 章霖之¹

(1. 常州市环境监测中心, 江苏 常州 213001; 2. 常州大学环境与安全工程学院, 江苏 常州 213001; 3. 南京林业大学森林资源与环境学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 采用吹扫捕集-气相色谱/质谱联用法测定水中9种酯类有机物, 加入硫酸钠盐提高灵敏度, 当硫酸钠过饱和时, 吹扫捕集效率最高。9种酯类有机物在一定的质量浓度范围内线性关系良好, 方法检出限为0.14 μg/L~0.25 μg/L, 模拟样品平行测定的RSD为0.6%~1.8%, 加标回收率为80%~106%。

关键词: 酯类物质; 吹扫捕集; 气相色谱/质谱联用法; 水质

中图分类号: O657.63 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)05-0055-03

Determination of Nine Esters Compounds in Water by Chromatographic-mass Spectrometry with Purge and Trap

DAI Xuan-li¹, LI Dan², CHEN Xin-li³, YU Yi-jun¹, ZHANG Lin-zhi¹

(1. Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou, Jiangsu 213001, China; 2. School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213001, China; 3. School of Forestry Resource and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing, Jiangsu 210037, China)

Abstract: The method was established for determination of nine ester compounds in water by gas chromatography-mass spectrometry with purge and trap. The sensitivity of method was improved by increasing sodium sulfate quantity. Purge and trap obtained the highest efficiency when sodium sulfate became supersaturate. Calibration curves exhibited good linearity in certain concentration. Detection limits ranged from 0.14 μg/L to 0.25 μg/L. RSD of simulation duplicated samples ranged from 0.6% to 1.8%. The spiked recoveries ranged from 80% to 106%.

Key words: Ester compounds; Purge and trap; GC-MS; Water quality

酯类物质是一类重要的有机溶剂、萃取剂和脱水剂, 在工业中用途广泛, 主要用于火棉胶、硝化纤维、清漆、人造革、医药、塑料及香料工业^[1]。酯类物质一般微溶于水, 溶于乙醇、乙醚等有机溶剂, 对眼、皮肤、呼吸道等具有强烈的刺激作用^[2-6]。前苏联规定了部分丙烯酸酯类物质在水中的环境质量浓度标准, 范围为0.005 mg/L~0.02 mg/L。吹扫捕集-气相色谱/质谱联用法具有富集效率高、无有机溶剂再污染等优点, 可以很好地监测目标待测物, 排除其他化合物的干扰。今采用该方法对水中9种酯类有机物进行定性定量分析, 取得了较满意的结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

7890 GC-5975 MSD 气质联用仪, 美国安捷伦公司; TEKMAR 9800 型吹扫捕集仪、SOLATEk 7200 型自动进样器, 美国 TEKMAR 公司; 40 mL 吹扫瓶。

乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲

收稿日期: 2011-09-15; 修订日期: 2012-07-17

基金项目: 江苏省环境保护厅科研专项基金资助项目(2011391); 江苏省环境监测科研基金资助项目(1004)

作者简介: 戴玄吏(1976—), 男, 江苏溧阳人, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

基丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯(纯度均>99.8%),由常州市宝丽胶粘剂有限公司提供;硫酸钠(分析纯)。

1.2 分析条件

1.2.1 色谱条件

DB-624 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×1.4 μm);柱温40℃,保持4 min,以4℃/min升至70℃,保持1 min,以20℃/min升至210℃,保持1 min,以20℃/min降至40℃;进样口温度250℃;分流比5:1;载气(He)流量1 mL/min。

1.2.2 质谱条件

扫描范围20 u~350 u;传输线温度250℃;离子源温度230℃。

1.2.3 吹扫捕集条件

吹扫温度26℃,吹扫时间11 min;解吸温度250℃,解吸时间2 min;烘烤温度270℃;进样体积5 mL。

1.3 标准溶液配制

在10 mL容量瓶中加入适量甲醇,分别称取9种酯类物质各0.100 g,定容至10 mL,摇匀形成酯类储备液。取1 mL酯类储备液定容至10 mL,摇匀形成酯类中间使用液,其中9种酯类物质的质量浓度均为1.00 g/L。

1.4 水样分析

将样品置于室温下,待其温度接近室温后,取5 mL进样分析。

2 结果与讨论

2.1 硫酸钠用量

据文献[7]报道,加盐种类及其用量对方法灵敏度影响较大,其中硫酸钠的影响最大。因此,该方法采用硫酸钠盐。

分别称取0 g、2.38 g、4.75 g、5.22 g硫酸钠于40 mL吹扫瓶中,移取20 mL蒸馏水至吹扫瓶,形成无盐、50%饱和度、100%饱和度、过饱和的硫酸钠系列溶液。用微量注射器移取10 μL酯类中间使用液至20 mL水样中,形成500 μg/L含9种酯类物质的水溶液。

在上述分析条件下测试含硫酸钠的酯溶液,并以最低响应值为基准,对其他硫酸钠饱和度点的酯

类响应值作比对,寻找硫酸钠饱和度对9种酯类物质测试的影响规律。相同的硫酸钠饱和度对不同酯类吹扫捕集效率的影响不同,其中对丙烯酸甲酯的影响最大,增幅最明显;对甲基丙烯酸丁酯的影响最小,增幅最小。随着饱和度增加,9种酯类物质的吹扫捕集效率也随之增加(见图1),表明硫酸钠盐的用量以过饱和为好。

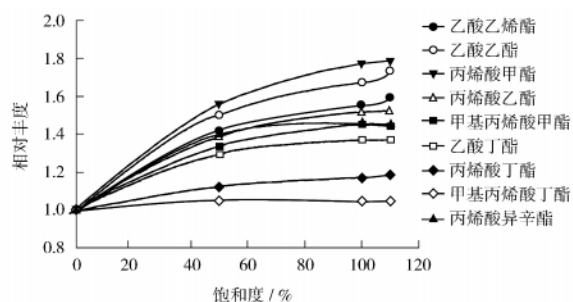


图1 硫酸钠饱和度和对9种酯类物质吹扫捕集效率的影响

Fig. 1 Effect of degree of sodium sulfate saturation on purge and trap efficiency for 9 kinds of ester compounds

2.2 工作曲线与方法检出限

分别称取5.22 g硫酸钠于5只40 mL吹扫瓶中,移取20 mL蒸馏水至吹扫瓶,充分摇匀。用微量注射器分别移取0 μL、1.0 μL、2.0 μL、5.0 μL、10 μL酯类中间使用液,形成标准溶液系列,在上述分析条件下测定。以各标准点的响应峰面积对应质量浓度绘制工作曲线,回归方程与相关系数见表1。

分别称取5.22 g硫酸钠于7只40 mL吹扫瓶中,移取20 mL蒸馏水至吹扫瓶,充分摇匀。用微量注射器加入0.2 μL酯类中间使用液,在上述分析条件下测定。方法检出限(MDL)按公式 $MDL = SD \times t_{(n-1, 0.99)}$ 计算,式中: n 为样品平行测定次数;SD为 n 次测定结果的标准偏差; $t_{(n-1, 0.99)}$ 为自由度 $n-1$ 、置信度99%时的 t 值。9种酯类物质的方法检出限见表1。

9种酯类物质总离子流见图2。

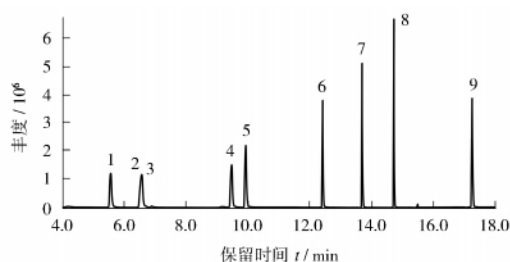
表1 9种酯类物质的定量离子、工作曲线与方法检出限

 $\mu\text{g/L}$

Table 1 The quantitative ion for 9 ester compounds, working curve and method detection limits

 $\mu\text{g/L}$

化合物	定性离子	定量离子	SIM			SCAN			质量浓度范围
			回归方程	相关系数	检出限	回归方程	相关系数	检出限	
乙酸乙烯酯	15.27	43	$y = 1.85 \times 10^3 x - 1.52 \times 10^3$	0.999 2	0.23	$y = 2.32 \times 10^6 x + 4.02 \times 10^6$	0.999 3	0.48	18.6 ~ 465
丙烯酸甲酯	27.85	55	$y = 2.86 \times 10^3 x + 5.87 \times 10^3$	0.999 6	0.25	$y = 2.95 \times 10^6 x + 4.89 \times 10^6$	0.999 7	0.46	17.9 ~ 448
乙酸乙酯	61.45	43	$y = 3.26 \times 10^3 x - 4.88 \times 10^3$	0.999 4	0.18				18.8 ~ 470
丙烯酸乙酯	27.56	55	$y = 3.05 \times 10^3 x - 5.85 \times 10^3$	0.999 6	0.21	$y = 1.97 \times 10^6 x + 3.98 \times 10^6$	0.999 7	0.42	18.9 ~ 472
甲基丙烯酸甲酯	45.58	55	$y = 1.26 \times 10^3 x + 2.60 \times 10^3$	0.998 8	0.19	$y = 2.31 \times 10^6 x + 7.12 \times 10^6$	0.998 8	0.38	17.4 ~ 465
乙酸丁酯	56.47	43	$y = 2.90 \times 10^3 x + 1.08 \times 10^3$	0.998 6	0.16	$y = 2.13 \times 10^6 x + 8.79 \times 10^6$	0.998 6	0.33	17.4 ~ 436
丙烯酸丁酯	56.73	55	$y = 2.26 \times 10^3 x - 1.71 \times 10^3$	0.996 5	0.17	$y = 1.98 \times 10^6 x + 1.07 \times 10^7$	0.996 3	0.31	18.0 ~ 450
甲基丙烯酸丁酯	69.87	41	$y = 2.90 \times 10^3 x - 1.66 \times 10^3$	0.990 5	0.14	$y = 2.48 \times 10^6 x + 1.97 \times 10^7$	0.990 8	0.30	18.0 ~ 450
丙烯酸异辛酯	70.57	55	$y = 1.94 \times 10^3 x - 1.51 \times 10^3$	0.993 1	0.19	$y = 3.25 \times 10^6 x + 1.04 \times 10^7$	0.991 5	0.52	17.7 ~ 444



1—乙酸乙烯酯 (5.558 min); 2—乙酸乙酯 (6.561 min); 3—丙烯酸甲酯 (6.561 min); 4—丙烯酸乙酯 (9.467 min); 5—甲基丙烯酸甲酯 (9.926 min); 6—乙酸丁酯 (12.41 min); 7—丙烯酸丁酯 (13.69 min); 8—甲基丙烯酸丁酯 (14.71 min); 9—丙烯酸异辛酯 (17.24 min)。

图2 9种酯类物质总离子流

Fig. 2 Total ion chromatogram of nine ester compounds

2.3 精密度与加标回收试验

分别称取 5.22 g 硫酸钠于 5 只 40 mL 吹扫瓶中, 移取 20 mL 蒸馏水至吹扫瓶, 充分摇匀。用电子移液枪加入 0.5 μL 酯类中间使用液, 在上述分析条件下测定。模拟样品精密度与加标回收试验结果见表 2。

表2 模拟样品精密度与加标回收试验结果

Table 2 Test results of simulation sample precision and spiked recovery

化合物	配制质量浓度 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	实测质量浓度 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%	RSD /%
乙酸乙烯酯	9.30	8.37	90.0	1.1
丙烯酸甲酯	8.95	7.61	85.0	0.8
乙酸乙酯	8.94	8.40	94.0	1.8
丙烯酸乙酯	9.40	7.61	81.0	1.5
甲基丙烯酸甲酯	9.43	8.68	92.0	1.0
乙酸丁酯	8.72	8.11	93.0	1.0
丙烯酸丁酯	8.99	7.46	83.0	0.6
甲基丙烯酸丁酯	8.99	9.53	106	0.6
丙烯酸异辛酯	8.87	7.10	80.0	1.7

3 结语

(1) 水中 9 种酯类有机物经吹扫捕集仪浓缩, 由气质联用仪分析, 相对于传统的液液萃取-气相色谱法, 操作简便、快捷, 污染少, 方法线性关系良好, 检出限低, 精密度与准确度符合测试要求。

(2) 水中硫酸钠饱和度对 9 种酯类有机物的吹扫捕集效率有不同的影响。随着饱和度增加, 酯类物质的吹扫捕集效率升高, 当硫酸钠过饱和时, 9 种酯类物质的吹扫捕集效率最高。相同的硫酸钠饱和度对 9 种酯类物质吹扫捕集效率的影响不同, 丙烯酸甲酯受影响最大, 甲基丙烯酸丁酯受影响最小。

[参考文献]

- [1] 陈培丰, 郑瑛, 王世铭. 固体催化剂催化乙酸与正丁醇酯化反应产物的气相色谱分析[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 1997, 2(13): 65-66.
- [2] 董华模. 化学物的毒性及其环境保护参数手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1988: 538.
- [3] 阎吉昌. 环境分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 164.
- [4] 王平, 孔玉梅. 气相色谱法分离测定工业废气中乙酸乙酯、异丙醇、甲苯的方法研究[J]. 环境保护科学, 1998, 24(5): 32-34.
- [5] 姚朝英, 杨丽莉. 气相色谱法测定水中痕量乙酸乙酯和乙酸乙烯酯[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(1): 31-33.
- [6] 刘峰磊, 刘峰, 王逸虹, 等. 大气中甲基丙烯酸甲酯的气相色谱测定[J]. 环境监测管理与技术, 1996, 8(2): 24-25.
- [7] 刘虎威. 气相色谱方法及应用[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 1998: 68.