

环境空气 6 种挥发性羧酸类化合物的测定 气相色谱-质谱法

警告：实验中使用的甲基叔丁基醚具有一定毒性，标准溶液配制及样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中 6 种挥发性羧酸类化合物的气相色谱-质谱法。

本标准适用于环境空气和无组织排放监控点空气中乙酸、丙酸、正丁酸、丙烯酸、异戊酸和正戊酸等 6 种挥发性羧酸类化合物的测定。

当采样体积为 60 L（标准状态下），浓缩定容体积为 1.0 ml 时，方法检出限为 $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

- HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则
- HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

3 方法原理

环境空气和无组织排放监控点空气中的挥发性羧酸类化合物经浸渍硅胶吸附剂富集后，用水解吸，解吸液用甲基叔丁基醚萃取、浓缩、定容后用气相色谱分离，质谱检测。根据保留时间、特征离子质荷比及其丰度比定性，内标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含目标物的纯水。

- 4.1 氯化钠（NaCl）：使用前于 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 4 h，冷却后密封保存在磨口玻璃瓶中。
- 4.2 碳酸钠（ Na_2CO_3 ）：使用前于 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2 h，置于干燥器中保存。
- 4.3 甲基叔丁基醚（ $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ）：色谱纯。
- 4.4 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ 。
- 4.5 碳酸钠溶液： $\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)=10.6 \text{ g/L}$ 。
称取 10.6 g 碳酸钠（4.2），用水溶解，定容至 1000 ml。
- 4.6 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5 \text{ mol/L}$ 。
取 27.2 ml 硫酸（4.4）缓慢倒入少量水中，稀释至 1000 ml。
- 4.7 乙酸（ CH_3COOH ）标准品：纯度 $\geq 99.5\%$ 。
- 4.8 丙酸（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ）标准品：纯度 $\geq 99.5\%$ 。

- 4.9 丙烯酸 (C₂H₃COOH) 标准品: 纯度 ≥ 99.5%。
- 4.10 正丁酸 (C₃H₇COOH) 标准品: 纯度 ≥ 99.5%。
- 4.11 异戊酸 (C₄H₉COOH) 标准品: 纯度 ≥ 98.5%。
- 4.12 正戊酸 (C₄H₉COOH) 标准品: 纯度 ≥ 99%。
- 4.13 正戊酸-d₉ (C₄H₉COOH-d₉) 标准品: 纯度 ≥ 98%。
- 4.14 羧酸标准贮备液: ρ(CH₃COOH)=20.0 g/L, ρ(C₂H₅COOH)=8.00 g/L, ρ(C₂H₃COOH)=4.00 g/L, ρ(C₃H₇COOH)=1.00 g/L, ρ(C₄H₉COOH)=1.00 g/L。

分别称取 2.00 g 乙酸标准品 (4.7), 0.80 g 丙酸标准品 (4.8), 0.40 g 丙烯酸标准品 (4.9), 0.10 g 正丁酸标准品 (4.10), 0.10 g 异戊酸标准品 (4.11) 和 0.10 g 正戊酸标准品 (4.12) (均精确到 0.1 mg) 于 100 ml 容量瓶中, 用甲基叔丁基醚 (4.3) 稀释定容至标线, 摇匀。4 ℃ 以下冷藏, 可保存 1 个月。或选用市售有证标准溶液。

- 4.15 羧酸标准使用液: ρ(CH₃COOH)=60.0 mg/L, ρ(C₂H₅COOH)=24.0 mg/L, ρ(C₂H₃COOH)=12.0 mg/L, ρ(C₃H₇COOH)=3.00 mg/L, ρ(C₄H₉COOH)=3.00 mg/L。

移取适量羧酸标准贮备液 (4.14), 用甲基叔丁基醚 (4.3) 稀释。临用现配。

- 4.16 内标贮备液: ρ=10.0 g/L。

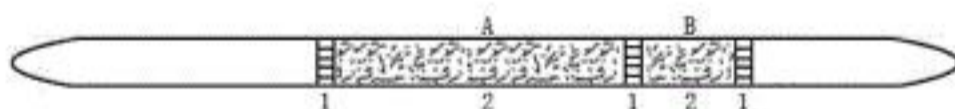
称取 100 mg (精确到 0.1 mg) 正戊酸-d₉ 标准品 (4.13) 于 10 ml 容量瓶中, 用甲基叔丁基醚 (4.3) 稀释定容至标线, 摇匀。4 ℃ 以下冷藏, 可保存 1 个月。或选用市售有证标准溶液。

- 4.17 内标使用液: ρ=200 mg/L。

移取适量内标贮备液 (4.16), 用甲基叔丁基醚 (4.3) 稀释。4 ℃ 以下冷藏, 可保存 1 个月。

- 4.18 浸渍硅胶: 粒径 380 μm~830 μm (40 目~20 目) 的硅胶在碳酸钠溶液 (4.5) 中浸泡 30 min, 倾去溶液, 晾干备用。

- 4.19 浸渍硅胶采样管: 长 15 cm, 外径 6 mm, 内径 4 mm 的玻璃管, 内装两段浸渍硅胶, 其中 A 段 450 mg, B 段 150 mg, 采样管两端和两段浸渍硅胶之间用硅烷化玻璃棉填塞, 装填后两端熔封。或购买市售商品化采样管。采样管示意图见图 1。



1——硅烷化玻璃棉; 2——浸渍硅胶; A——450 mg 浸渍硅胶; B——150 mg 浸渍硅胶。

图1 浸渍硅胶采样管示意图

- 4.20 氮气: 纯度 ≥ 99.999%。
- 4.21 氦气: 纯度 ≥ 99.999%。

5 仪器和设备

- 5.1 空气采样器: 具备流量控制功能, 流量范围为 0.1 L/min~1.0 L/min, 其他技术指标应符合 HJ 194 的规定。
- 5.2 气相色谱-质谱仪: 气相色谱部分具有毛细管柱和分流/不分流进样口, 可程序升温。质谱部分具有电子轰击 (EI) 离子源, 有全扫描/选择离子扫描、自动/手动调谐、谱库检索等功能。
- 5.3 色谱柱: 30 m×0.25 mm×0.25 μm, 固定相为硝基对苯二酸改性的聚乙二醇, 或其他等效的色谱柱。

- 5.4 超声波清洗器：功率 ≥ 200 W。
- 5.5 氮吹仪。
- 5.6 样品管：玻璃或聚全氟乙丙烯等材质，10 ml，具塞。
- 5.7 分析天平：实际分度值为 0.1 mg。
- 5.8 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集

6.1.1 环境空气和无组织排放监控点空气样品

环境空气采样点位的布设和采样符合 HJ 194 的要求，无组织排放监控点的布设和采样符合 HJ/T 55 中的相关规定。

采样时，打开浸渍硅胶采样管（4.19）两端，将采样管 B 端与空气采样器（5.1）进气口连接，以 0.5 L/min~1.0 L/min 流量采样，采样体积为 60 L。采样后立即用密封帽密封两端。

6.1.2 现场空白样品

将同批次浸渍硅胶采样管（4.19）带至采样现场，打开其两端，不与采样器连接，立即用密封帽密封两端，与样品相同的方法进行保存，随样品一起运回实验室。

6.2 样品的保存

样品采集后于 4℃ 以下密封避光冷藏保存，宜尽快分析；若不能及时分析，应在 5 d 内完成试样的制备，制备好的试样应在 15 d 内完成测定。

6.3 试样的制备

6.3.1 样品提取

将采样管 A 段和 B 段浸渍硅胶分别转入对应样品管（5.6）中，分别进行如下处理：加入 5.0 ml 水，置于超声波清洗器（5.4）中，室温以下超声 20 min 后，移取 3.0 ml 提取液至另一支样品管（5.6）中。

6.3.2 样品萃取

向提取液（6.3.1）中加入 1.2 g 氯化钠（4.1），摇匀，用硫酸溶液（4.6）将 pH 调至 ≤ 4 ，加入 3.0 ml 甲基叔丁基醚（4.3）萃取，摇匀静置，收集上层萃取液。再重复萃取 2 次，合并萃取液。

6.3.3 样品浓缩

用氮吹仪（5.5）将萃取液（6.3.2）浓缩至略低于 1.0 ml，加入 10 μ l 内标使用液（4.17），用甲基叔丁基醚（4.3）定容至 1.0 ml，待测。

6.4 空白试样的制备

6.4.1 实验室空白

将与采样同批次的采样管按照与试样的制备（6.3）相同的步骤制备实验室空白试样。

6.4.2 现场空白

将现场空白样品（6.1.2）按照与试样的制备（6.3）相同的步骤制备现场空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 气相色谱参考条件

进样口温度：250 ℃；进样方式：不分流进样；进样量：1.0 μl；载气：氮气（4.21）；柱流量：1.5 ml/min；色谱柱升温程序：50 ℃（保持 2 min），以 8 ℃/min 升温至 150 ℃，再以 20 ℃/min 升温至 220 ℃（保持 5 min）。

7.1.2 质谱参考条件

离子源温度：230 ℃；传输线温度：240 ℃；离子化方式：EI；离子化能量：70 eV；扫描方式：选择离子扫描（SIM）。各目标物的参考保留时间、定量和定性离子见表 1。

表1 各目标物参考保留时间、定量和定性离子

序号	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子 (<i>m/z</i>)	定性离子 (<i>m/z</i>)
1	乙酸	9.63	45	60
2	丙酸	10.98	74	45
3	正丁酸	12.31	60	73
4	丙烯酸	12.47	72	55
5	异戊酸	12.89	60	43, 87
6	正戊酸- <i>d</i> ₉	13.71	63	77
7	正戊酸	13.88	60	73

7.2 校准

7.2.1 校准曲线的建立

分别取适量的羧酸标准使用液（4.15）和内标使用液（4.17），用甲基叔丁基醚（4.3）配制 6 个浓度点的校准系列。校准系列参考浓度见表 2。

按照仪器参考条件（7.1），由低浓度到高浓度依次进行分析测定。以目标物浓度为横坐标，以目标物与内标物定量离子响应值的比值和内标物浓度的乘积为纵坐标，建立校准曲线。