

GCMS 结合大气预浓缩仪测定环境空气中硫化氢等 11 种恶臭污染物

GCMS-610

摘要：含硫有机恶臭类气体的人体嗅觉阈值极低，在很低的浓度下人体即可感知到。此类化合物会对呼吸道产生刺激，具有神经毒性，危害人体健康。所以检测环境空气中含硫有机化合物及苯乙烯等 11 种恶臭污染物含量具有重要的意义。本研究采用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合 Markes CIA 大气预浓缩仪分析环境空气中硫化氢等 11 种恶臭污染物，在 2.5 ~ 100 nmol/mol（硫化氢）、1.25 ~ 50 nmol/mol（甲硫醇、乙硫醇）及 0.25 ~ 10 nmol/mol（其余组分）浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。连续 6 针低浓度标样测试 RSD% 范围在 1.92 ~ 3.57% 之间，方法的精密度优良。在空白样品中进行加标测试，得到各组分的回收率在 68.4-107.2% 范围内。该方法操作简单，定量数据准确可靠，可用于环境空气中含硫有机化合物及苯乙烯的检测。

关键词：气相色谱质谱联用仪 大气预浓缩仪 环境空气 含硫有机化合物

技术特点：

- ❖ 环境空气样品使用苏玛罐采集后无需处理，直接连接预浓缩仪进样测试，方便快捷。
- ❖ 一针进样同时分析包括硫化氢在内的 11 种恶臭污染物。

含硫有机化合物 (sulfur-containing organic compounds) 指含碳硫键的有机化合物。其中部分含硫有机化合物被归为恶臭物质，包括：甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫醚和二硫化碳等。常见的含硫有机恶臭物质还会对人体造成以下危害：对鼻、喉有刺激性，引起咳嗽、头痛、恶心、呕吐和胸部不适，损害中枢神经和血管。

恶臭异味污染已成为群众“家门口”最突出的环境问题之一。据统计，全国恶臭投诉占环境信访总量的比例逐年攀升，叠加效应与复杂成分导致治理难度极高。尽管现行《恶臭污染物排放标准》已实施近 30 年，但“监测达标却异味扰民”的矛盾屡

见不鲜，亟需更精准、灵敏的检测技术支撑监管与治理。国内外环境和固定污染源废气中含硫有机化合物的仪器方法主要为气相色谱法和气相色谱-质谱法。采样方式主要为容器捕集法、吸附剂采样法两大类。在“十四五”的收官之年，为更好的对恶臭污染进行防治攻坚，生态环境部发布《环境空气中硫化氢等 11 种恶臭污染物的测定 罐采样-预浓缩气相色谱-质谱法（征求意见稿）》。本文参考全新发布意见征求稿，使用苏玛罐采样，使用 GCMS-QP2020 NX 结合大气预浓缩仪，建立了测定环境空气中硫化氢等 11 种恶臭污染物的方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX
Markes CIA 大气预浓缩仪

1.2 分析条件

大气预浓缩仪条件：

除水冷阱：

捕集温度：-30℃

解析温度：300℃

吹扫时间：/

吹扫流量：100 mL/min

解析时间：/

聚焦冷阱:

捕集温度: -30°C

吹扫流量: 50 mL/min

解析温度: 280°C

解析时间: 5 min

吹扫时间: 1 min

恒温部件:

高温阀: 80°C

传输线温度: 80°C

样品传输管路: 80°C

聚焦冷阱升温速率: 100°C/s

分流比: 2:1

采样前吹扫: 吹扫时间 3 min, 流速 40 mL/min

采样后吹扫: 吹扫时间 5 min, 流速 50 mL/min

GCMS 条件:

色谱柱: TG-1, 60 m×0.25 mm×1.0 μm

升温程序: 35°C (10 min)_20°C /min_120°C (4 min)_25°C /min_220°C (2.75 min)

进样口温度: 150°C

离子源温度: 200°C

载气控制方式: 色谱柱流量

接口温度: 280°C

色谱柱流量: 1.5 mL/min

检测器电压: 调谐电压 +0.1 kV

进样方式: 直接进样

采集模式: Scan (33-200 amu)

离子化方式: EI

■ 样品前处理

将苏玛罐安装到自动进样器对应位置, 打开罐子阀门, 随后编辑大气预浓缩仪的相应序列参数及 GCMS 分析参数, 运行序列进行样品测试。

■ 结果与讨论

3.1 仪器性能检查

按标准要求, 在分析 VOCs 类样品前, 需要检查 GCMS 仪器性能。将 4- 溴氟苯的标准气体, 经冷阱浓缩仪进样 50.0 mL。BFB 关键离子丰度必须符合标准规定。得到的 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。

• BFB			
m/z	质谱检查评定标准	相对丰度	状态
50	15 to 40% of mass 95	16.179665	通过
75	30 to 60% of mass 95	34.912679	通过
95	Base Peak, 100% Relative Abundance	100.000000	通过
96	5 to 9% of mass 95	6.660139	通过
173	< 2% of mass 174	0.463320	通过
174	> 50% of mass 95	74.740917	通过
175	5 to 9% of mass 174	7.018231	通过
176	> 95% but < 101% of mass 174	97.242739	通过
177	5 to 9% of mass 176	6.434229	通过

图 1 4- 溴氟苯关键离子相对丰度结果表

3.2 标准品色谱图

10 种含硫有机物、苯乙烯及内标的混合标品总离子流图如图 2 所示，各组分信息详见表 1。

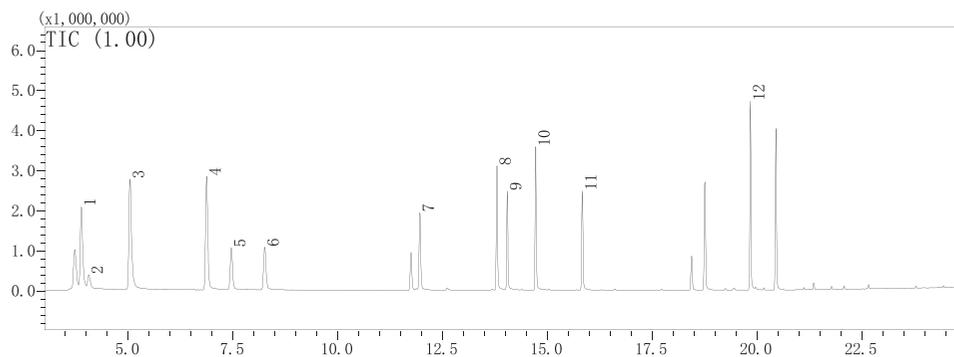


图 2 标准品及内标色谱图 (10 nmol/mol)

表 1 11 种恶臭污染物及内标物信息

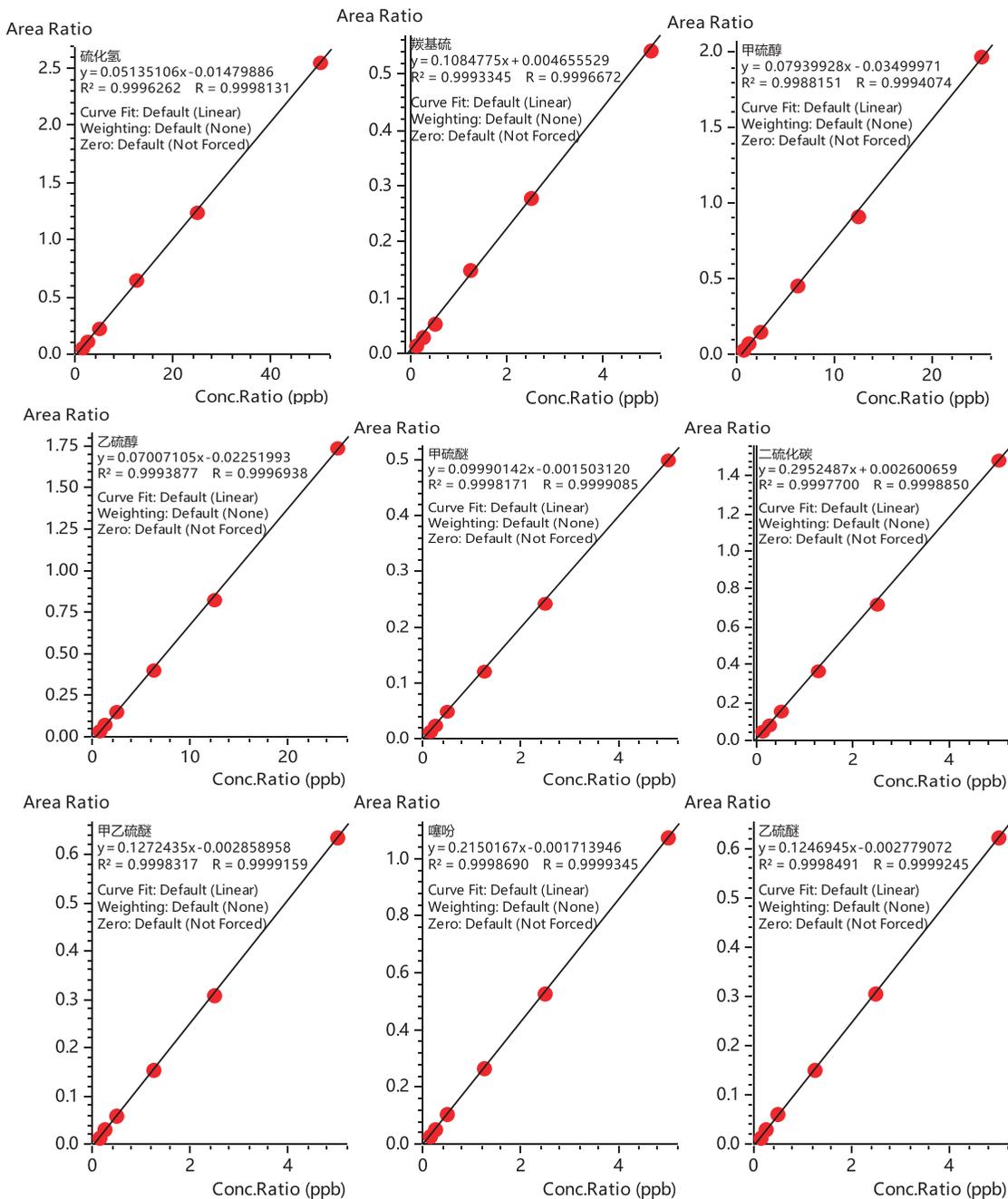
No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	硫化氢	Hydrogen sulfide	7783-06-4	3.890	34	33
2	羰基硫	Carbonyl sulfide	463-58-1	4.065	60	61, 62
3	甲硫醇	Methanethiol	74-93-1	5.030	47	45, 48
4	乙硫醇	Ethanethiol	75-08-1	6.860	62	47, 61
5	甲硫醚	Methyl sulfide	75-18-3	7.455	62	47, 61
6	二硫化碳	Carbon disulfide	75-15-0	8.255	76	44, 78
7	甲乙硫醚	Methyl ethyl sulfide	624-89-5	11.960	61	48, 76
8	噻吩	Thiophene	110-02-1	13.790	84	58, 45
9	1,4-二氟苯 (内标)	1,4-Difluorobenzene	540-36-3	14.040	114	63, 88
10	乙硫醚	Diethyl sulfide	352-93-2	14.720	90	75, 47
11	二甲二硫醚	Dimethyl disulfide	624-92-0	15.830	94	79, 45
12	苯乙烯	Styrene	100-42-5	19.845	104	78, 103

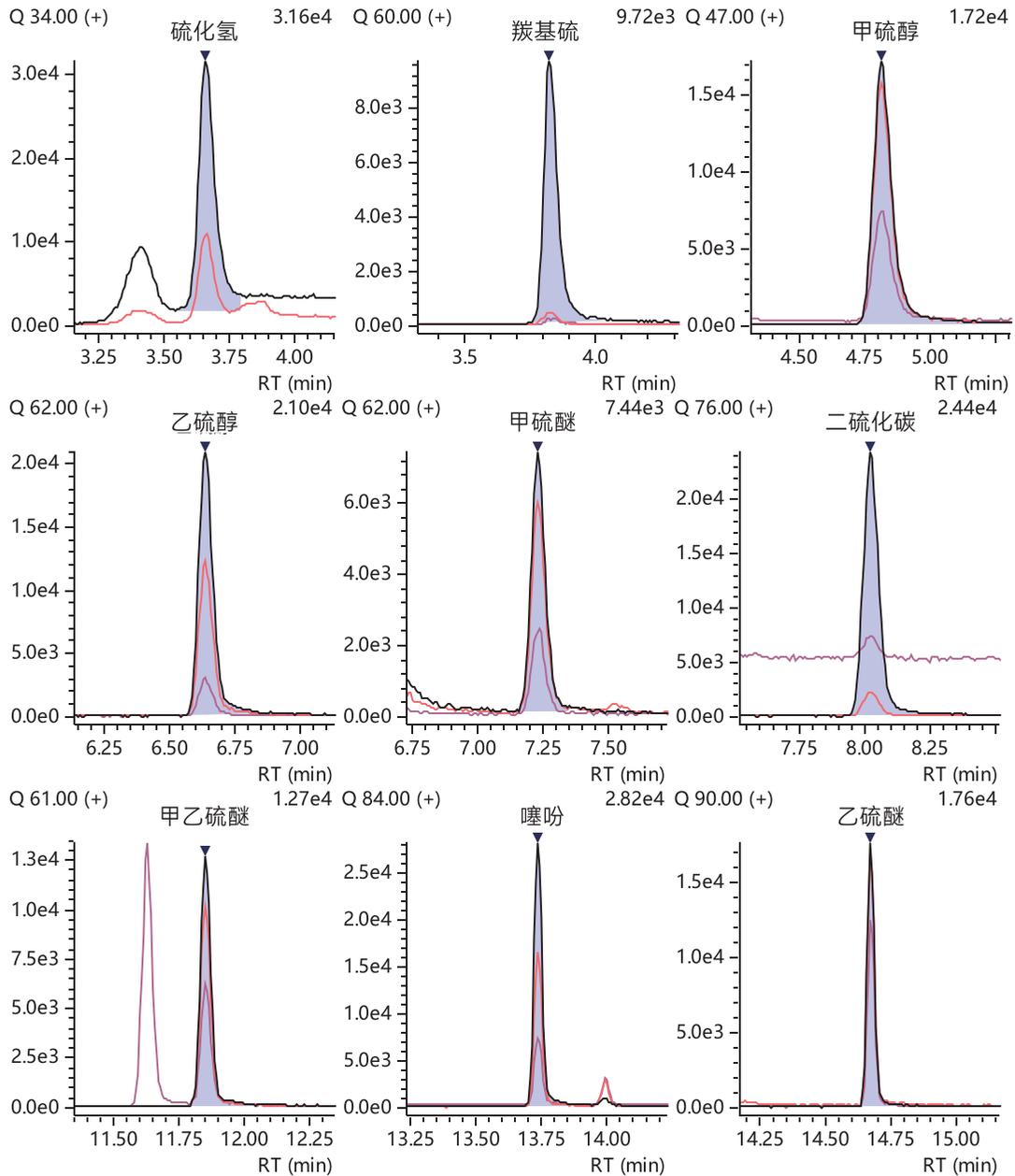
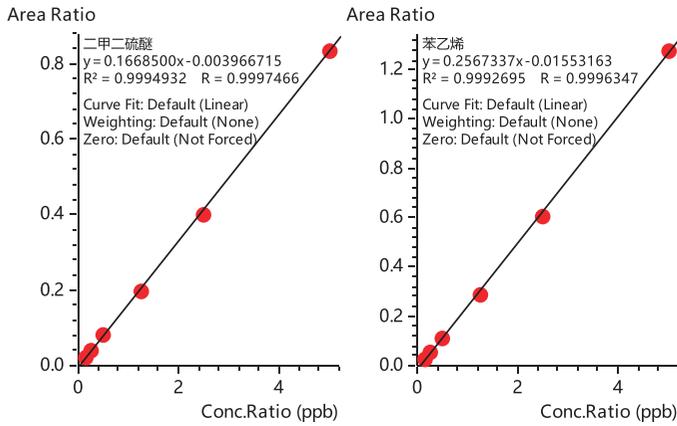
3.3 标准曲线

借助气体稀释装置使用高纯氮气稀释标准气至中间浓度 1 (硫化氢为 100 nmol/mol; 甲硫醇和乙硫醇为 50 nmol/m, 其余组分均 10 nmol/mol) 和中间浓度 2 (硫化氢为 20 nmol/mol; 甲硫醇和乙硫醇为 10 nmol/mol, 其余组分均 2 nmol/mol), 内标气浓度为 40 nmol/mol, 备用。分别设置自动进样器抽取不同体积的 2 种标准气, 同时加入 50 mL 内标气, 配置目标物浓度为 2.5、5.0、10、25、50、100 nmol/mol (硫化氢), 1.25、2.5、5.0、12.5、25、50 nmol/mol (甲硫醇、乙硫醇) 及 0.25、0.5、1.0、2.5、5.0、10 nmol/mol (其余组分) 的标准系列, 以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标建立标准曲线 (图 3), 表 2 列出各含硫有机物和苯乙烯的标准曲线线性相关系数。

表 2 11 种恶臭污染物标准曲线信息

No.	化合物名称	相关系数	No.	化合物名称	相关系数
1	硫化氢	0.9998	7	甲乙硫醚	0.9999
2	羰基硫	0.9994	8	噻吩	0.9999
3	甲硫醇	0.9996	9	乙硫醚	0.9999
4	乙硫醇	0.9996	10	二甲二硫醚	0.9997
5	甲硫醚	0.9999	11	苯乙烯	0.9996
6	二硫化碳	0.9998			





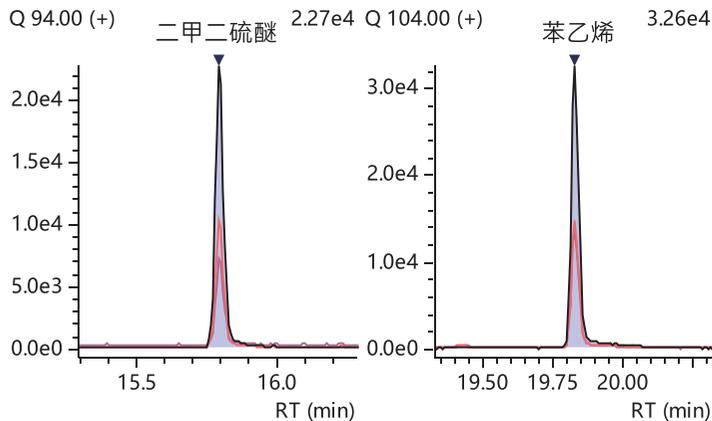


图3 11种恶臭污染物标准曲线及质量色谱图
(2.5 nmol/mol 硫化氢、1.25 nmol/mol 甲硫醇、乙硫醇、0.25 nmol/mol 其余组分)

3.4 重复性和检出限

对标准曲线次低点浓度标准品重复进行6次分析得到的重复性数据如表3所示。按照测试要求取样400 mL，在99%的置信概率下，按照方法检出限 $MDL=3.14*SD$ ($n=7$) 方式计算得到的方法检出限结果展示在表3中。

表3 11种恶臭污染物重复性 ($n=6$) 和方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

No.	化合物名称	RSD(%)	方法检出限	No.	化合物名称	RSD(%)	方法检出限
1	硫化氢	2.98	0.015	7	甲乙硫醚	3.04	0.009
2	羰基硫	2.90	0.008	8	噻吩	1.92	0.012
3	甲硫醇	2.79	0.017	9	乙硫醚	2.34	0.008
4	乙硫醇	2.42	0.014	10	二甲二硫醚	3.00	0.013
5	甲硫醚	3.57	0.007	11	苯乙烯	3.04	0.037
6	二硫化碳	2.76	0.021				

3.5 回收率实验

借助预浓缩仪自动在线加标功能，在空白样品中添加不同浓度的含硫有机化合物标气进行回收率测试，其中硫化氢 80 nmol/mol，甲硫醇、乙硫醇为 40 nmol/mol，其余目标物为 8 nmol/mol。测试6次加标回收，RSD%及平均加标回收率结果见表4。

表4 加标重复性及回收率 ($n=6$)

No.	化合物名称	加标样浓度 (nmol/mol)	RSD (%)	回收率 (%)	No.	化合物名称	加标样浓度 (nmol/mol)	RSD (%)	回收率 (%)
1	硫化氢	54.69	5.72	68.4	7	甲乙硫醚	7.20	5.13	90.0
2	羰基硫	6.04	6.79	75.6	8	噻吩	7.47	4.42	93.4
3	甲硫醇	38.48	5.32	96.2	9	乙硫醚	7.09	4.58	88.7
4	乙硫醇	30.13	5.18	75.3	10	二甲二硫醚	7.13	5.08	89.2
5	甲硫醚	7.43	5.23	92.9	11	苯乙烯	8.35	4.11	104.3
6	二硫化碳	8.58	4.36	107.2					

3.6 样品测试

采集 2 个环境空气样品，采用以上方法进行 11 种恶臭污染物的检测，测试结果如表 5 所示。实际测试得到样品色谱图见图 4。

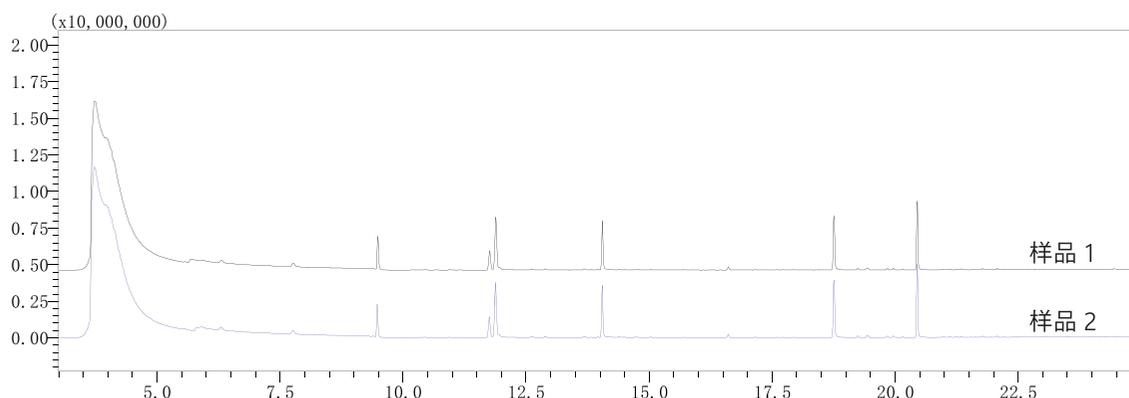


图 4 实际样品色谱图

表 5 样品检测结果

No.	化合物名称	样品 1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	样品 2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	No.	化合物名称	样品 1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	样品 2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	硫化氢	N.D.	N.D.	7	甲乙硫醚	N.D.	N.D.
2	羰基硫	N.D.	N.D.	8	噻吩	N.D.	N.D.
3	甲硫醇	N.D.	N.D.	9	乙硫醚	N.D.	N.D.
4	乙硫醇	N.D.	N.D.	10	二甲二硫醚	N.D.	N.D.
5	甲硫醚	N.D.	N.D.	11	苯乙烯	1.30	1.24
6	二硫化碳	N.D.	N.D.				

注：N.D. 表示未检出。

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合 Markes CIA 大气预浓缩仪测定环境空气中硫化氢等 11 种恶臭物质含量。在 2.5 ~ 100 nmol/mol (硫化氢)、1.25 ~ 50 nmol/mol (甲硫醇、乙硫醇) 及 0.25 ~ 10 nmol/mol (其余组分) 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。连续 6 针低浓度标样测试 RSD% 范围在 1.92 ~ 3.57 % 之间，方法精密度优良。在空白样品中进行加标测试，得到各组分的回收率在 68.4~107.2% 范围内。该方法操作简单，定量数据准确可靠，可用于环境空气中硫化氢等 11 种恶臭物质含量的检测。

岛津应用云

