

GCMS 法结合大气预浓缩仪测定固定污染源废气中含硫有机化合物

GCMS-370

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性，具有神经毒性，危害人体健康。大量的含硫有机废气都是通过固定污染源排放扩散至大气环境中，所以检测固定污染源废气中含硫有机化合物含量具有重要的意义。本研究采用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合 ENTECH 7200 大气预浓缩仪分析固体污染源废气中 8 种含硫有机化合物的含量，在 20-280 nmol/mol 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% 均处于 1.4-8.3% 范围之间，方法的精密性优良。在空白样品中分别对 2 个不同浓度进行 6 次加标测试，得到各组分的回收率在 77.9-113.1% 范围内。该方法操作简单，定量数据准确可靠，可用于固定污染源废气中含硫有机化合物的检测。

关键词：气相色谱质谱联用仪 大气预浓缩仪 固定污染源 含硫有机化合物

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。

近年来，随着城市和农村居民生活水平的提高和生活观念的改变，人们对生活环境的要求越来越高，令人讨厌的恶臭已经成为一个严重影响人居环境和人

体健康的社会环境问题。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。本文参考《HJ1078-2019 固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样 - 预浓缩 / 气相色谱 - 质谱法》，采用气袋采样，使用 GCMS-QP2020 NX 结合大气预浓缩仪，建立了固定污染源废气中 8 种含硫有机化合物的测定方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX
ENTECH 7200 大气预浓缩仪

1.2 分析条件

大气预浓缩仪条件：

一级冷阱：

捕集温度：-40°C

解析温度：10°C

烘烤温度：120°C

二级冷阱：

捕集温度：-70°C

捕集时间：5 min

捕集流速：10 mL/min

解析温度：230°C

阀温：110°C

烘烤时间：20 min

解析时间：2.5 min

烘烤温度：220°C

烘烤时间：20 min

三级冷阱:

聚焦温度: -195°C

解析时间: 2.5 min

进样时间: 1.5 min

GCMS 条件:

色谱柱: DB-1 (60 m×0.25 mm×1.0 μm)

升温程序: 35°C (5 min) _5°C /min _120°C (2 min)_10°C /min _200°C (5 min)

进样口温度: 200°C

载气控制方式: 恒压

压力: 160 kpa

进样方式: 分流进样

分流比: 20:1

传输线温度: 80°C

烘烤温度: 200°C

烘烤时间: 3 min

离子化方式: EI

离子源温度: 200°C

接口温度: 250°C

检测器电压: 调谐电压

采集模式: Scan (35-300 amu)

■ 样品前处理

将气袋安装到自动进样器对应位置, 打开气袋阀门, 随后编辑序列上机测试。

■ 结果与讨论

3.1 仪器性能检查

按标准要求, 在分析样品前, 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。

质谱检查

• 计数 1

数据	数据文件路径	样品名称	样品 ID	分析日期	数据文件状态
数据1:	D:\数据\2020\20201012-HJ1078应用报告\data\bfb.qgd			2020/9/8 11:53:45	正常

• bfb

m/z	质谱检查评定标准	相对丰度	状态
50	15 to 40% of mass 95	20.385809	通过
75	30 to 60% of mass 95	46.033565	通过
95	Base Peak, 100% Relative Abundance	100.000000	通过
96	5 to 9% of mass 95	6.507619	通过
173	< 2% of mass 174	0.704903	通过
174	> 50% of mass 95	51.489174	通过
175	5 to 9% of mass 174	6.554022	通过
176	> 95% but < 101% of mass 174	96.147756	通过
177	5 to 9% of mass 176	6.210402	通过

图 1 4- 溴氟苯离子相对丰度

3.2 标准溶液色谱图

8 种含硫有机物、4 种内标的混合标气色谱图如图 2 所示 (参考标准方法中内标物质的选择, 使用 8 号内标峰即 1,4- 二氟苯建立内标标准曲线), 各物质组分信息详见表 1。

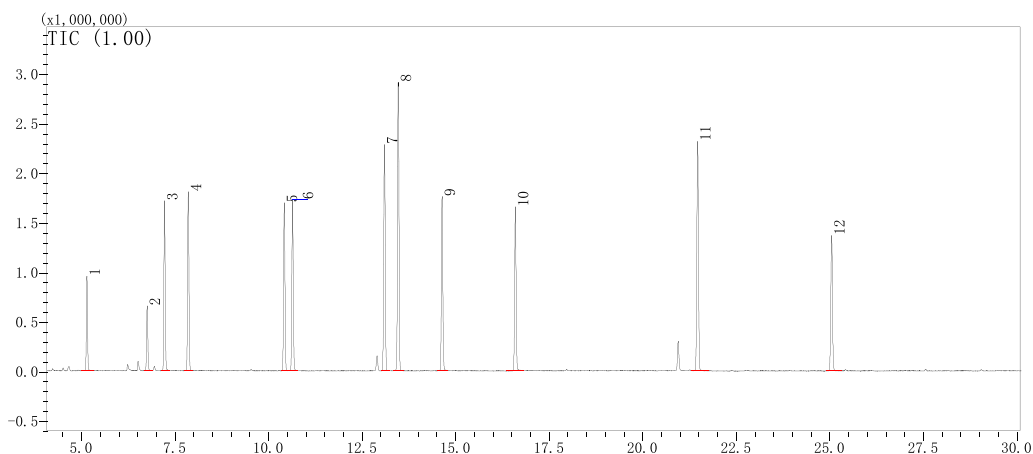


图 2 含硫有机物色谱图 (120 nmol/mol)

表 1 各含硫有机物组分和内标组分信息

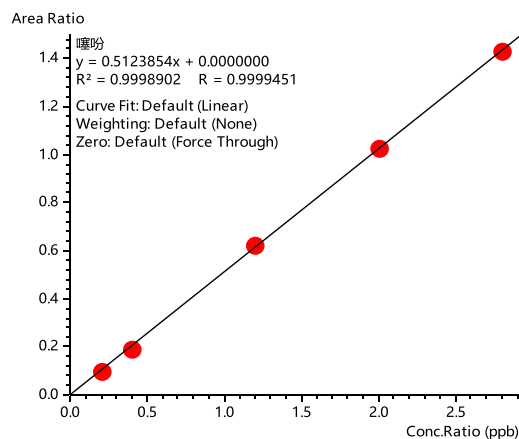
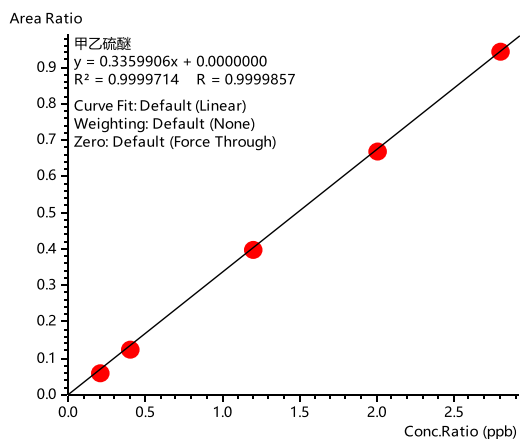
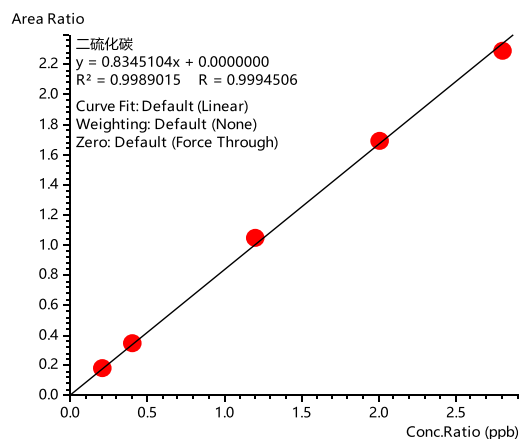
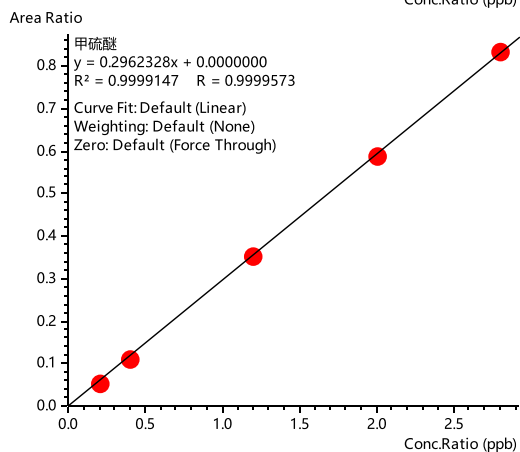
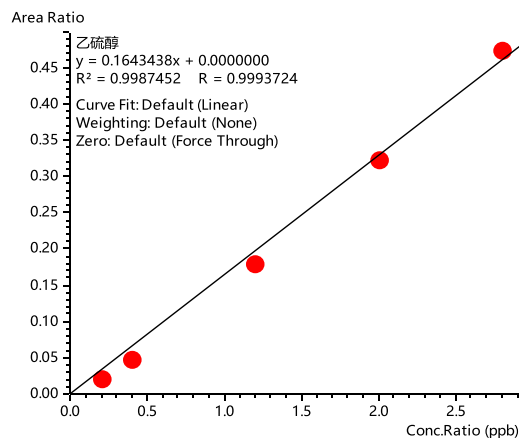
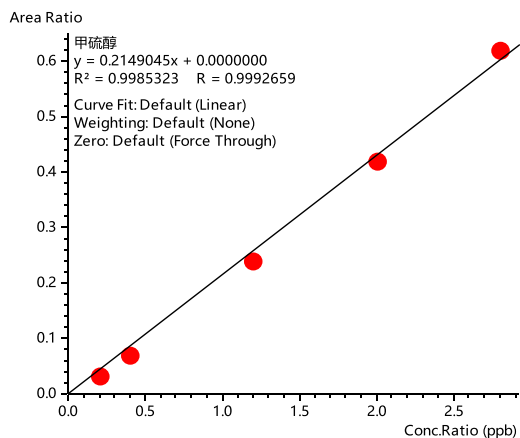
No.	中文名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	甲硫醇	5.143	74-93-1	47	48, 45
2	乙硫醇	6.754	75-08-1	62	47, 45
3	甲硫醚	7.216	75-18-3	62	47, 45
4	二硫化碳	7.853	75-15-0	76	44, 78
5	溴氯甲烷 (内标)	10.420	74-97-5	49	130, 128
6	甲乙硫醚	10.638	624-89-5	61	76, 48
7	噻吩	13.100	110-02-1	84	58, 45
8	1,4- 二氟苯 (内标)	13.465	540-36-3	114	63, 88
9	乙硫醚	14.633	352-93-2	75	90, 47
10	二甲二硫	16.600	624-92-0	94	79, 45
11	氯苯 -d5 (内标)	21.470	3114-55-4	117	82, 119
12	4- 溴氟苯 (内标 /BFB 考察)	25.048	460-00-4	95	174, 175

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 20 nmol/mol, 内标气 100 nmol/mol, 备用。分别设置自动进样器抽取 50、100、300、500 和 700 mL 的标准气, 同时加入 50 mL 内标气, 配置目标物浓度为 20、40、120、200 和 280 nmol/mol 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或平均 RF 曲线(图3), 表 2 给出了各含硫有机物的标准曲线的线性相关系数或平均响应因子的相对标准偏差, 标准要求 $R \geq 0.990$ 或 $RSD\% \leq 30\%$ 。

表 2 含硫有机物各组分标准曲线信息

No.	组分名称	r	RF RSD(%)	No.	组分名称	r	RF RSD(%)
1	甲硫醇	0.9992	13.69	6	噻吩	0.9999	3.27
2	乙硫醇	0.9993	20.12	7	1,4-二氟苯(内标)	/	/
3	甲硫醚	0.9999	4.65	8	乙硫醚	0.9999	6.34
4	二硫化碳	0.9994	3.74	9	二甲二硫	0.9995	14.76
5	甲乙硫醚	0.9999	4.63				



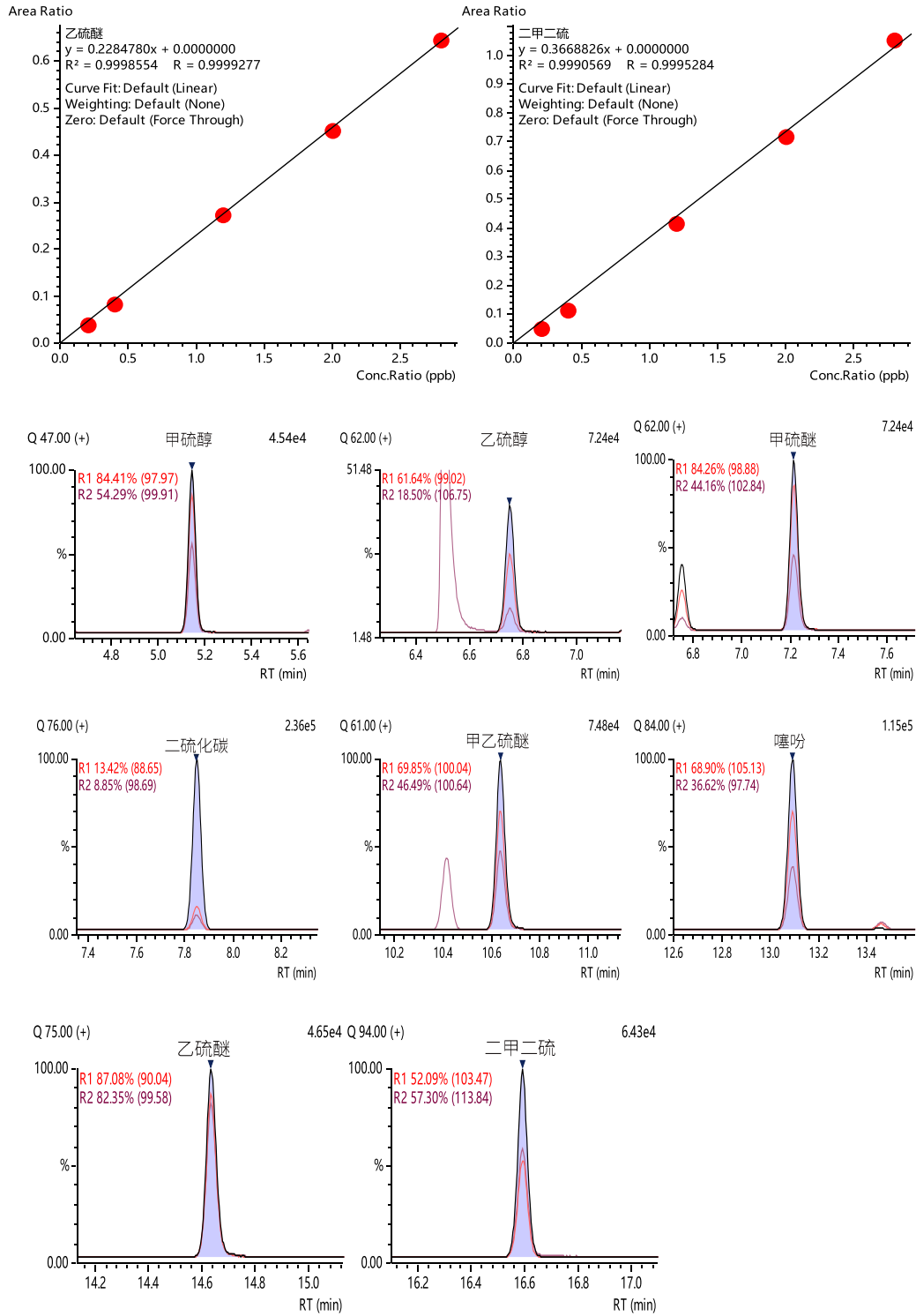


图3 组分标准曲线及质量色谱图 (20 nmol/mol)

3.4 重复性和检出限

对浓度为 10 nmol/mol 浓度点标准品重复进行 6 次分析得到的重复性数据见表 3 所示。按照测试要求取样 100 mL, 在 99% 的置信概率下, 按照方法检出限 $MDL=3.14*SD$ 方式计算得到的检出限结果展示在表 3 中。

表 3 各组分重复性 (n=6) 和检出限

No.	组分名称	RSD (%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	No.	组分名称	RSD (%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	甲硫醇	2.40	1.1	6	噻吩	7.45	7.4
2	乙硫醇	2.69	1.3	7	1,4-二氟苯(内标)	/	/
3	甲硫醚	7.28	5.1	8	乙硫醚	8.28	7.8
4	二硫化碳	1.44	1.6	9	二甲二硫	1.44	1.0
5	甲乙硫醚	1.79	6.7				

3.5 回收率实验

在空白样品中添加 2 个不同浓度含硫有机化合物标气测试回收率, 添加浓度为 120、200 nmol/mol, 分别测试 6 次加标回收, RSD% 及平均加标回收率结果见表 4, 表 5。

表 4 加标回收率 (n=6, 120 nmol/mol)

No.	组分名称	加标样平均浓度 (nmol/mol)	RSD (%)	回收率 (%)	No.	组分名称	加标样平均浓度 (nmol/mol)	RSD (%)	回收率 (%)
1	甲硫醇	93.5	4.33	77.9	6	噻吩	129.6	0.82	108.0
2	乙硫醇	98.4	4.64	82.0	7	1,4-二氟苯(内标)	/	/	/
3	甲硫醚	124.0	0.96	103.4	8	乙硫醚	121.2	0.84	101.0
4	二硫化碳	135.8	1.36	113.1	9	二甲二硫	115.4	0.51	96.2
5	甲乙硫醚	126.4	0.73	105.3					

表 5 加标回收率 (n=6, 200 nmol/mol)

No.	组分名称	加标样平均浓度 (nmol/mol)	RSD (%)	回收率 (%)	No.	组分名称	加标样平均浓度 (nmol/mol)	RSD (%)	回收率 (%)
1	甲硫醇	174.7	6.03	87.2	6	噻吩	213.9	4.40	106.9
2	乙硫醇	189.5	5.43	94.8	7	1,4-二氟苯(内标)	/	/	/
3	甲硫醚	210.9	3.52	105.5	8	乙硫醚	209.4	2.56	104.7
4	二硫化碳	211.9	6.25	105.9	9	二甲二硫	210.3	1.58	105.2
5	甲乙硫醚	214.5	3.66	107.3					

3.6 样品测试

采集某排污企业固定污染源排气管道原气样品及末端治理后烟道气体样品, 采用以上方法进行含硫化合物的检测, 测试结果如表 6 所示 (检出限参照标准方法要求的 $10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。实际测试得到样品色谱图见图 4。

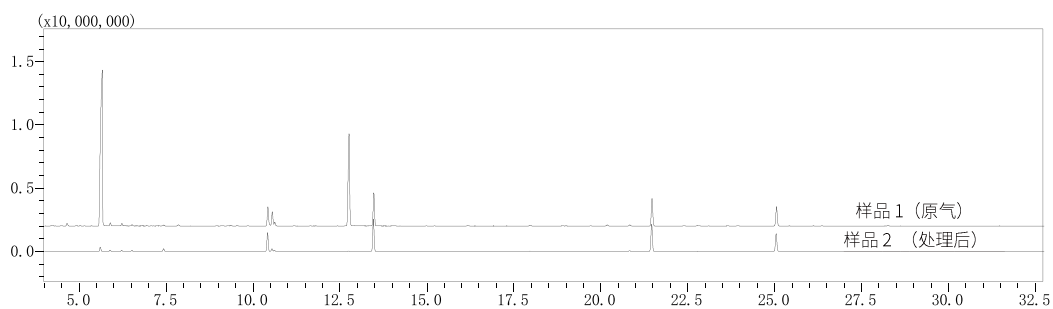


图 4 实际样品的色谱图

表 6 样品中的含硫化合物实际含量

No.	组分名称	样品 1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	样品 2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	No.	组分名称	样品 1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	样品 2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	甲硫醇	N.D.	N.D.	6	噻吩	N.D.	N.D.
2	乙硫醇	N.D.	N.D.	7	1,4-二氟苯 (内标)	/	/
3	甲硫醚	N.D.	N.D.	8	乙硫醚	N.D.	N.D.
4	二硫化碳	24.74	N.D.	9	二甲二硫	N.D.	N.D.
5	甲乙硫醚	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 ENTECH 7200 大气预浓缩仪测定固定污染源废气中 8 种含硫有机化合物的含量，在 20-280 nmol/mol 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，平均响应因子 RF RSD% < 20%。连续 6 针标样测试 RSD% 范围为 1.4-8.3%，方法精密度优良。空白样品中进行不同浓度加标实验时，各组分的回收率在 77.9-113.1% 之间。该方法操作简单，定量数据准确可靠，可用于废气中含硫有机化合物的检测。

岛津应用云

