

GCMS 结合大气预浓缩仪筛查分析厂界环境空气中的异味物质

GCMS-437

摘要：本文建立了 28 种厂界环境空气中的异味分析方法，并且参考岛津 Off-flavor 气味分析系统，将 28 种异味物质和 4 种内标信息导入并生成专用异味数据库，该数据库包含保留指数、气味阈值、气味描述、校准曲线等其它信息，可实现无标准品对异味物质进行半定量筛查。通过标准品进行验证，采用精确定量和数据库半定量两种方式的差异（比值）在可接受范围内。综上，利用该数据库可实现厂界环境空气中异味物质半定量筛查分析，为将来“指纹化”比对和溯源提供技术保障。

关键词：厂界环境空气 异味物质 半定量筛查 GCMS 大气预浓缩仪

环境空气中的异味，指的是人的感觉器官所感知的异常的或令人讨厌的气味。主要包括无机小分子物质、苯系物、有机硫、有机胺、有机酸和其它有机含氧化合物等。

这类异味物质具有测定困难（浓度低、突发）、评价困难（缺法规监管）、溯源困难（短时间、交互作用）等特点。

近期，关于厂界环境空气中臭味成分分析的需求日益增多，由于不同厂区其产品、生产和处理工艺各不相同，导致排放的废气成分也不尽相同。目

前环境空气中异味物质的测定方法主要有嗅辨法和成分浓度分析法。其中后者主要依靠 GCMS 仪器结合吸附剂、苏玛罐、采样袋等对样品进行预浓缩采集，数据结果较为客观和准确。

本课题通过文献调研选取厂界环境代表性的异味成分、并借鉴岛津 Off-flavor 气味分析系统，建立 28 种厂界环境空气异味分析系统，该系统可实现无标准品及无人工嗅闻操作条件下，即可半定量筛查厂界环境空气的异味物质，从而为将来“指纹化”比对和溯源提供技术保障。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱 - 质谱联用仪：GCMS-QP2020 NX

大气预浓缩仪：Markes Ultra+Unity xr+Kori+CIA

1.2 分析条件

捕集温度：-30℃

解析温度：300℃

吹扫时间：/

聚焦冷阱：25℃

捕集温度：-30℃

解析温度：280℃

吹扫时间：1 min

恒温部件：/

高温阀：80℃

样品传输管路：80℃

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

吹扫流量：100 mL/min

解析时间：/

吹扫流量：50 mL/min

解析时间：5 min

传输线温度：80℃

聚焦冷阱：100℃ /s

升温速率

17	甲苯	Toluene	108-88-3	6.222	92*,65,91	0.33	油漆味
18	丁烯醛	Crotonaldehyde	4170-30-3	6.260	70*,41,69	0.023	刺鼻味
19	乙酸正丁酯	ethyl n-butylate	123-86-4	8.112	56*,43,61	0.00004	梨香味
20	乙苯	Ethyl benzene	100-41-4	10.953	91*,105,106	0.17	汽油味
21	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	11.520	91*,105,106	0.058	天竺葵味
22	间二甲苯	m-Xylene	108-38-3	12.046	91*,105,106	0.041	塑料味
23	正丁醇	n-Butanol	71-36-3	14.426	56*,41,43	0.038	尖锐的杂醇味， 腐臭
24	异丙苯	Cumene	98-82-8	15.400	105*,77,120	0.0084	芳香味、塑料味
25	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	15.985	91*,105,106	0.38	天竺葵味
26	柠檬烯	Limonene	5989-27-5	17.019	136*,68,93	0.038	柠檬味
27	苯乙烯	Styrene	100-42-5	19.339	104*,78,103	0.035	汽油味、香油味
28	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	24.481	106*,77,105	0.0055	杏仁味，焦糖味
29	1,2- 二氟苯	1,2-Difluorobenzene	367-11-3	6.058	114*,63,86	/	/
30	氯溴甲烷	Chlorobromomethane	74-97-5	6.792	130*,93,128	/	/
31	氯苯 -d5	Chlorobenzene-d5	3114-55-4	17.713	117*,82,119	/	/
32	4- 溴氟苯	4-Bromofluorobenzene	460-00-4	21.68	95*,174,176	/	/

注：（1）* 离子为定量离子，其余离子为定性离子；（2）序号 29-32 的四个化合物为半定量内标
 （3）嗅味阈值来源多数为日本环境卫生中心发布的数据，单位为 ppm，等同于 $\mu\text{mol/mol}$ 。

2.2 方法学参数

使用气体稀释装置，将标准气体用高纯氮气稀释至 20 nmol/mol，分别抽取 20、50、100、150、200 和 400 mL，同时加入 50 mL 的内标标准使用气（浓度 40 nmol/mol）。按照仪器参考条件，依次从低到高浓度进行测定。得到的二次曲线方程显示在表 2，代表性组分的质量色谱图如图 1 示。当进样量为 400 mL 时，检出限计算结果如表 2 所示，换算后远低于表 1 中的嗅味阈值。

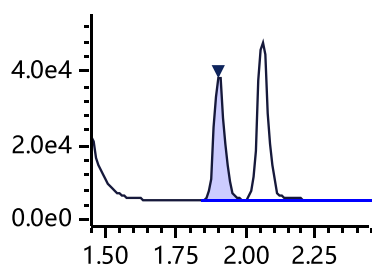
表 2 各组分校准曲线及检出限信息

No.	化合物名称	一次项系数 (b)	二次项系数 (a)	截距 (c)	相关系数 (r)	检出限 (ng)
1	丙醛	0.1807	-0.0035	-0.0043	0.99981	14.9
2	异丁醛	0.1730	-0.0004	0.0036	0.99998	12.4
3	丙酮	0.1648	-0.0015	0.0099	0.99963	135
4	正丁醛	0.1484	0.0005	0.0029	0.99997	10.2
5	乙酸乙酯	0.1022	-0.0001	0.0002	0.99998	8.8
6	2- 丁酮	1.7075	-0.0039	-0.0160	0.99997	10.0
7	乙酸异丙酯	0.1173	-0.0005	-0.0019	0.99998	8.8
8	戊醛	0.1842	-0.0023	-0.0013	0.99991	17.2
9	乙醇	0.0906	-0.0033	0.0014	0.99982	169
10	丙烯酸甲酯	0.0826	0.0002	0.0008	0.99997	17.4
11	异丙醇	0.0906	-0.0033	0.0014	0.99982	8.0

12	异戊醛	0.1871	0.0013	-0.0001	0.99998	13.7
13	三氯乙烯	0.3723	0.0019	0.0068	0.99996	20.5
14	丙烯酸乙酯	0.6949	0.0010	-0.0116	0.99997	20.2
15	甲基丙烯酸甲酯	0.3710	0.0023	0.0018	0.99996	17.5
16	甲基异丁酮	1.3517	0.0244	-0.0272	0.99988	26.6
17	甲苯	3.2382	0.0772	0.0820	0.99987	19.8
18	丁烯醛	1.1465	0.0288	-0.0270	0.99985	10.6
19	乙酸正丁酯	0.4307	0.0093	-0.0826	0.99994	8.3
20	乙苯	1.4783	-0.0022	0.0198	0.99997	16.9
21	对二甲苯	1.2044	-0.0005	0.0106	0.99996	26.0
22	间二甲苯	1.2042	-0.0019	0.0103	0.99998	21.4
23	正丁醇	0.1777	0.0114	-0.0187	0.99988	14.0
24	异丙苯	1.8398	-0.0015	0.0198	0.99997	17.2
25	邻二甲苯	1.2313	-0.0016	0.0090	0.99997	14.1
26	柠檬烯	0.1557	0.0004	-0.0007	0.99997	13.8
27	苯乙烯	1.3648	-0.0016	0.0171	0.99993	23.5
28	苯甲醛	0.5677	0.0244	-0.0767	0.99983	7.4

Q 58.00 (+)

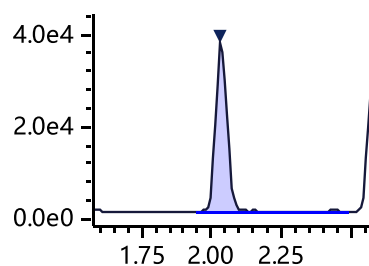
4.80e4



丙醛

Q 72.00 (+)

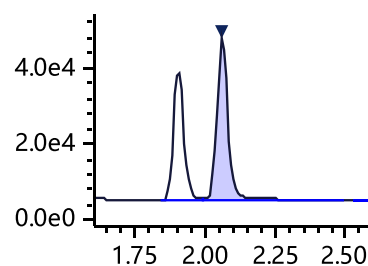
3.84e4



异丁醛

Q 58.00 (+)

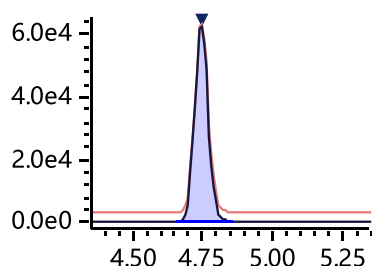
4.80e4



丙酮

Q 130.00 (+)

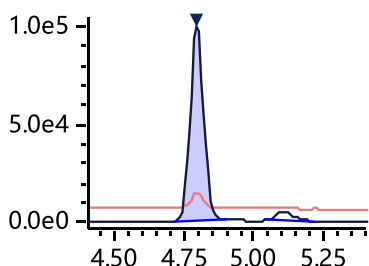
6.24e4



三氯乙烯

Q 55.00 (+)

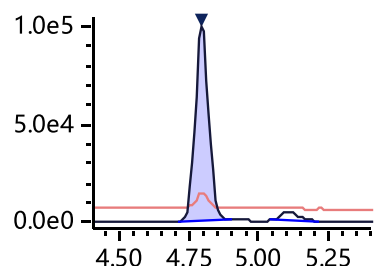
9.99e4



丙烯酸乙酯

Q 55.00 (+)

9.99e4



甲基异丁酮

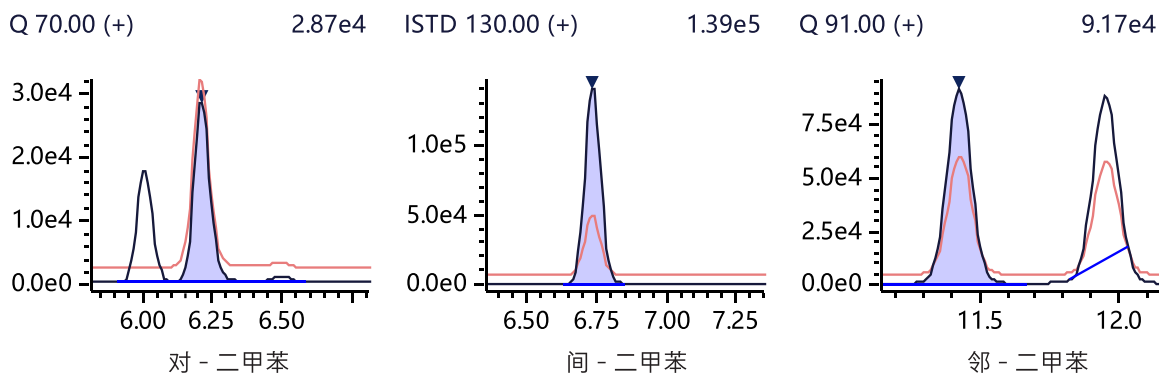


图1 部分化合物的质量色谱图 (20 mL 进样体积)

2.3 结果验证

选取校准曲线中间点数据 (进样体积 100 mL), 比较常规线性拟合后回读值 (记为精确定量值 A) 与利用数据库收录的二次曲线系数结合该样品中的内标峰面积进行半定量的结果值 (记为半定量值 B), 其比值列于表 3。从表 3 可看出, 对于标准品, 两种方法得到的结果基本一致。

表 3 标准品 (20 ppb 100 mL 进样体积) 下不同定量方式的比对结果

No.	化合物名称	数据库校正 保留时间 (min)	实际保留 时间 (min)	保留时间 偏差 (min)	精确 定量值 A*	半定量值 B*	比值
1	丙醛	1.962	1.953	0.009	1.968	2.042	0.96
2	异丁醛	2.094	2.08	0.014	1.951	2.088	0.93
3	丙酮	2.116	2.113	0.003	1.843	2.03	0.91
4	正丁醛	2.642	2.631	0.011	1.95	2.089	0.93
5	乙酸乙酯	2.796	2.763	0.033	1.964	2.078	0.95
6	2-丁酮	2.949	2.932	0.017	1.984	2.081	0.95
7	乙酸异丙酯	2.949	2.922	0.027	1.996	2.084	0.96
8	戊醛	3.190	3.181	0.009	1.943	2.037	0.95
9	乙醇	3.563	3.692	0.003	1.983	2.23	0.89
10	丙烯酸甲酯	3.585	3.555	0.030	1.933	2.067	0.94
11	异丙醇	3.695	3.528	0.035	1.704	2.23	0.76
12	异戊醛	4.440	4.426	0.014	1.953	2.067	0.94
13	三氯乙烯	4.835	4.806	0.029	1.953	2.09	0.93
14	丙烯酸乙酯	4.879	4.863	0.016	1.969	2.064	0.95
15	甲基丙烯酸甲酯	5.190	5.173	0.017	1.975	2.096	0.94
16	甲基异丁酮	5.235	5.233	0.002	1.977	0.49	4.03
17	甲苯	6.284	6.255	0.029	1.937	2.107	0.92
18	丁烯醛	6.329	6.313	0.016	1.948	2.077	0.94
19	乙酸正丁酯	8.199	8.167	0.032	2.108	2.023	1.04
20	乙苯	11.072	11.012	0.060	1.965	2.074	0.95

21	对二甲苯	11.655	11.583	0.072	1.963	2.097	0.94
22	间二甲苯	12.154	12.115	0.039	1.966	2.113	0.93
23	正丁醇	14.567	14.582	-0.015	1.925	1.988	0.97
24	异丙苯	15.482	15.476	0.006	1.982	2.107	0.94
25	邻二甲苯	16.065	16.058	0.007	1.983	2.057	0.96
26	柠檬烯	17.063	17.059	0.004	1.988	2.07	0.96
27	苯乙烯	19.392	19.383	0.009	1.99	2.065	0.96
28	苯甲醛	24.518	24.522	-0.004	2.012	1.975	1.02

*注：精确定量值 A、半定量值 B 均为绝对进样量 (nmol/mol×mL)

2.4 实际样品分析

采集了某工业园区 2 个样品 (图 2)，采用数据库内置的二次曲线进行半定量分析，结果列于表 4。

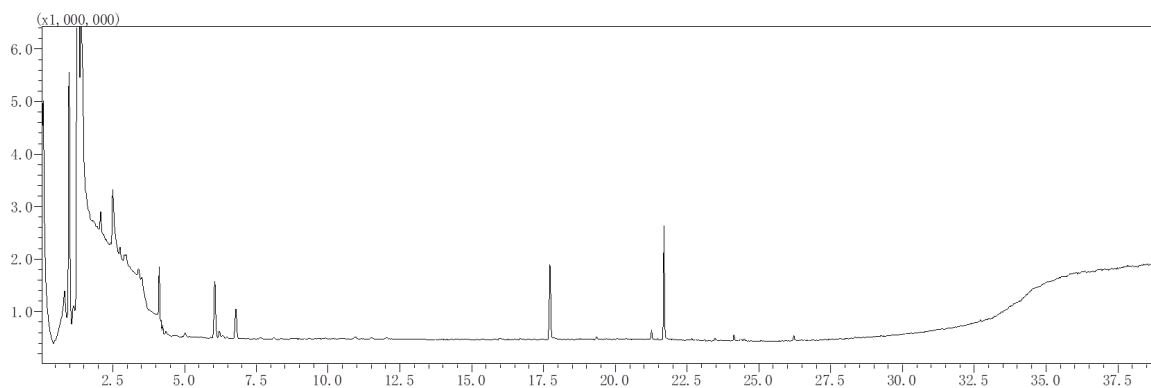


图 2 某工业园大气样品色谱图

表 4 某工业园样品半定量结果 (以 nmol/mol×mL 计)

No.	化合物名称	#1 样	#2 样
1	丙醛	0.158	0.289
2	异丁醛	N.D.	0.005
3	丙酮	1.372	4.079
4	正丁醛	0.018	0.13
5	乙酸乙酯	0.853	1.916
6	2- 丁酮	0.15	0.403
7	乙酸异丙酯	N.D.	N.D.
8	戊醛	N.D.	N.D.
9	乙醇	1.97	5.417
10	丙烯酸甲酯	N.D.	N.D.
11	异丙醇	1.601	3.728
12	异戊醛	0.042	0.114
13	三氯乙烯	N.D.	0.033
14	丙烯酸乙酯	N.D.	N.D.

15	甲基丙烯酸甲酯	N.D.	N.D.
16	甲基异丁酮	0.043	0.049
17	甲苯	0.423	1.528
18	丁烯醛	0.068	0.108
19	乙酸正丁酯	0.52	0.799
20	乙苯	0.19	0.388
21	对二甲苯	0.093	0.22
22	间二甲苯	0.169	0.4
23	正丁醇	0.415	0.639
24	异丙苯	N.D.	N.D.
25	邻二甲苯	0.111	0.27
26	柠檬烯	N.D.	0.013
27	苯乙烯	N.D.	0.011
28	苯甲醛	0.324	0.44

注：（1）N.D. 表示未检出；（2）三氯乙酸比值为负值，由于当样品浓度非常低时，二次曲线计算结果可能为负值，实际样品可认为未检出

■ 结论

本文使用 Markes 大气预浓缩仪结合岛津 GCMS 系统建立了 28 种厂界环境空气中的异味分析方法，将 28 种异味物质和 4 种内标信息导入并生成专用异味数据库，该数据库还包含保留指数、气味阈值、气味描述、校准曲线等其它信息，可实现无标准品对异味物质进行半定量筛查。通过标准品验证，两种定量方式的差异（比值）在可接受范围内。实际样品检出多种异味成分。综上，利用该数据库可实现厂界环境空气中异味物质半定量筛查分析。

岛津应用云

