

预浓缩与 GC-MS 联用分析垃圾填埋场恶臭气体

朱海俭¹, 黄学敏¹, 曹利¹, 邱钢², 韩超², 宋文斌² (1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西安市环境监测站, 陕西 西安 710055)

摘要: 采用预浓缩与气相色谱-质谱联用, 建立了垃圾填埋场几种恶臭气体的分析方法。该法用 SUMMA 罐采集垃圾填埋场臭气, 经预浓缩系统冷凝浓缩后, 用 GC-MS 分析测定。几种臭气的检出限均低于 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$, 经 6 次重复测定, 其相对标准偏差低于 10%。该法已用于西安市江村沟垃圾填埋场臭气的采样分析。该法的应用增强了西安市对臭气的监测分析能力。

关键词: 预浓缩; GC-MS; SUMMA 罐; 臭气

中图分类号: X831 文献标志码: A 文章编号: 1002-6002(2012)04-0091-04

Determination of Landfill Gas by Gas Chromatograph-mass Spectrometer Coupled Preconcentration Techniques Method

ZHU Hai-jian¹, HUANG Xue-min¹, CAO Li¹, et al. (1. School of Environmental & Municipal Engineering, Xi'an Univ of Arch & Tech, Xi'an 710055, China)

Abstract: Preconcentration techniques combined gas chromatograph-mass spectrometer was evaluated for landfill gas. Using preconcentration techniques, the range of the lowest detection limits for landfill gas were lower than $3.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$, relative standard deviations ($n = 6$) were generally lower than 10%. The method was applied to determine real sample from Xi'an Jiangcungou landfill, satisfactory results were obtained.

Key words: Preconcentration technique; GC-MS; SUMMA canister; Landfill gas

恶臭物质是有机物在厌氧条件下不完全分解的产物, 恶臭物质主要以含硫和含氮化合物为主, 如硫醇、硫醚及胺类, 不但危害人类健康, 而且会产生二次污染。卫生填埋在我国生活垃圾的最终处置中约占 90%^[1], 填埋场恶臭污染是城市生活垃圾填埋场主要污染之一, 由于恶臭气体的嗅阈值很低, 周边居民投诉时有发生。国家标准方法^[2-3]中也规定了两种臭气的采样分析方法, 本文用 SUMMA 罐采集西安市江村沟垃圾填埋场臭气气样, 用预浓缩三级冷阱或二级冷阱冷凝浓缩后, 经 GC-MS 进行定性定量分析。该方法灵敏度

高, 重现性好, 适用于臭气的监测分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GCMS-QP2010 plus, 日本; Nutech 8900DS 预浓缩仪; Nutech 2200A 动态稀释仪; Nutech 2100B 型清罐仪; 采样装置为 SUMMA 罐 (6L); 标准气体 I: 苯乙烯 (103.1×10^{-6}), 稀释气为氮气; 混合标准气体 II: 甲硫醇 (98.6×10^{-6})、甲硫醚 (101.1×10^{-6})、二硫化碳 (102.2×10^{-6})、二甲

收稿日期: 2010-12-01; 修订日期: 2011-03-23

作者简介: 朱海俭 (1983-), 女, 河北沧州人, 硕士研究生。

参考文献:

- [1] GB/T 11897-89 水质 游离氯和总氯测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法 [S].
- [2] GB/T 11898-89 水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法 [S].
- [3] IS 07393/1:1985 Water quality-Determination of free chlorine and total chlorine-Part 1: Titrimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine [S].
- [4] ISO 7393/2:1985 Water quality-determination of free

chlorine and total chlorine-Part 2: Calorimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine, for routine control purposes [S].

- [5] U. S. EPA. METHOD 330.4: 1978 Chlorine, Total Residual (Titrimetric, DPD-FAS) [S].
- [6] U. S. EPA. METHOD 330.5: 1978 Chlorine, Total Residual (Spectrophotometric, DPD) [S].
- [7] 盛梅, 马芬, 杨文伟. 次氯酸钠溶液稳定性研究 [J]. 化工技术与开发, 2005, 34(3): 8-10.

二硫(92.7×10^{-6}), 稀释气为氮气(购于大连); 液氮(纯度 99.999%); 高纯氮气(纯度 99.999%); 氦气(纯度 99.999%)。

1.2 实验步骤

1.2.1 清洗采样罐

采样罐为内壁经特殊处理的不锈钢 SUMMA 罐, 采样前用 Nutech 2100B 型清罐仪清洗, 经过 4 次反复充高纯氮气、抽真空的过程, 最后将 SUMMA 罐抽真空至 26.66 Pa, 清洗完成以备使用。

1.2.2 标准气体的稀释

将清洗好的 SUMMA 罐和标准气样正确连接到 Nutech 2200A 动态稀释仪, 高纯氮气作为稀释气, 按照要求设定标准气样浓度、所需稀释气浓度、SUMMA 罐的压力 308.2 kPa 及体积(6 L), 配制一定浓度的标准稀释气。按照这种方法分别配制各种目标气体的稀释气, 待分析测试。

1.2.3 标准气体的分析

标准稀释气在进行 GC-MS 分析前要经过 Nutech 8900DS 预浓缩仪浓缩目标污染物。Nutech 8900DS 预浓缩仪是以液氮作为浓缩仪中三级冷阱的制冷剂, 使目标污染物经吸附、解吸过程浓缩^[4-5]后进行 GC-MS 分析。冷阱的运行参数如表 1 和表 2 所示。

表 1 三级冷阱运行参数

级数	参数
1 级	冷凝温度 -150 °C, 预热温度 10 °C, 预热时间 0.5 min, 解吸温度 15 °C, 解吸时间 4 min, 烘烤温度 180 °C
2 级	冷凝温度 -15 °C, 解吸温度 160 °C, 解吸时间 2 min, 烘烤温度 180 °C, 烘烤时间 4 min
3 级	冷凝温度 -150 °C, 进样温度 150 °C, 进样时间 1 min

表 2 二级冷阱运行参数

级数	参数
1 级	未启用
2 级	冷凝温度 -20 °C, 解吸温度 80 °C, 解吸时间 200 s, 烘烤温度 180 °C, 烘烤时间 4 min
3 级	冷凝温度 -150 °C, 进样温度 150 °C, 进样时间 1 min

样品吹扫流速 100 mL/min, 吹扫时间 10s, 样品流速 100 mL/min, 等待时间 25 min。

色谱柱为 DB-624MS(60 m × 0.32 mm × 1.8 μm), 载气为氦气(纯度 99.999%)。

升温程序: 35 °C 保持 2 min, 以 5 °C/min 的速率升到 50 °C, 以 20 °C/min 的速率升到 150 °C, 保持 3 min, 以 20 °C/min 的速率升到 220 °C, 保持 3 min; 进样口温度 140 °C; 柱流量 1.8 mL/min; 进样模式为分流进样, 分流比为 5.0; 离

子源温度 200 °C; 接口温度 230 °C; 溶剂延迟时间 4 min; 离子扫描范围(SCAN)为 40 ~ 350 amu。

利用预浓缩-GC-MS 分析苯乙烯、甲硫醚、二硫化碳和二甲二硫时, 冷阱设置为表 1 参数; 分析甲硫醇时, 冷阱设置为表 2 参数。

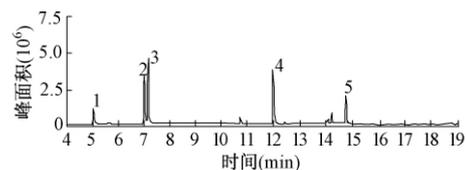
2 结果与讨论

2.1 定性与定量测量

将 SUMMA 罐中的标准稀释气体 200 mL 经预浓缩后进入 GC-MS 分析, 此时采用全扫描和选择性离子扫描模式。按照保留时间和质谱检索谱库确定各种污染物的出峰位置。各种物质的定量离子及参比离子和保留时间等参数如表 3 所示, 各种物质的色谱峰谱图见图 1。

表 3 目标化合物的定性参数

物质名称	化学式	CAS 号	定量离子	参比离子	保留时间(min)
甲硫醇	CH ₄ S	74-93-1	47	48, 45	5.000
甲硫醚	C ₂ H ₆ S	75-08-1	62	29, 47	7.000
二硫化碳	CS ₂	75-15-0	76		7.150
二甲二硫	C ₂ H ₆ S ₂	624-92-0	94	79, 46	12.083
苯乙烯	C ₈ H ₈	100-42-5	104	103, 78	14.883



1. 甲硫醇; 2. 甲硫醚; 3. 二硫化碳; 4. 二甲二硫; 5. 苯乙烯

图 1 化合物的总离子流图

2.2 校准曲线

用 Nutech 2200A 动态稀释仪、高纯氮气将购买的标准气体(浓度按 100×10^{-6} 计)在 SUMMA 罐(6 L)中配制成 100×10^{-9} 的标准气体, 分别进样 10、20、40、80、160、200 mL。以 200 mL 为基准进样体积, 绘制 5、10、20、40、80、100 $\times 10^{-9}$ 的校准曲线。按照目标化合物的峰面积(y)和浓度(x)绘制标准曲线, 结果如表 4 所示。

表 4 目标化合物的校准曲线

物质名称	校准曲线	相关性系数
甲硫醇	$y = 35\ 736.77x - 483\ 625.1$	0.992 479 4
甲硫醚	$y = 87\ 455.97x$	0.999 866 5
二硫化碳	$y = 249\ 615.4x$	0.997 797 7
二甲二硫	$y = 185\ 980.7x$	0.999 909 1
苯乙烯	$y = 12\ 278.14x$	0.999 866 5

2.3 稳定性实验

用动态稀释仪在 SUMMA 罐 (6 L) 中配制 100×10^{-9} 的标准稀释气, 放置于实验室, 按照设

定时间测定 3 次, 取平均值, 记录各种化合物的浓度值, 分析各种目标化合物在 SUMMA 罐中的稳定性, 结果如表 5 所示。

表 5 稳定性实验数据

化合物名称	保存 1 d		保存 2 d		保存 3 d		保存 5 d	
	浓度 (10^{-9})	保存率 (%)						
甲硫醇	97.6	99.0	96.6	98.0	94.8	96.1	91.7	93.0
甲硫醚	100.4	99.3	99.3	98.2	97.4	96.3	95.1	94.1
二硫化碳	101.7	99.5	100.6	98.4	98.0	95.9	96.0	93.9
二甲二硫	92.3	99.6	91.3	98.5	89.3	96.3	87.6	94.5
苯乙烯	102.5	99.4	101.8	98.7	99.7	96.7	97.3	94.4

2.4 精密度及检出限

用配制的 50×10^{-9} 标准气体按照以上方法连续进样 100 mL 6 次, 计算各种化合物的相对标准偏差, 结果如表 6 所示。

表 6 方法的精密度

化合物	甲硫醇	甲硫醚	二硫化碳	二甲二硫	苯乙烯
峰面积	1 097 848	4 405 327	12 016 933	9 580 917	678 970
	1 320 489	4 169 273	13 028 590	8 790 106	603 329
	1 253 276	4 615 709	11 080 142	9 399 601	632 342
	1 192 651	4 200 832	13 205 749	9 078 848	640 517
	1 406 036	4 570 268	12 437 802	8 672 304	601 539
	1 108 749	4 790 301	13 804 227	9 492 175	658 138
平均峰面积	1 229 842	4 458 618	12 595 574	9 168 992	635 086
标准偏差	121 061	245 019	967 152	380 970	30 414
相对标准偏差 (%)	9.8	5.5	7.7	4.2	4.8

当置信度为 99% 时, 最低检出限按照 3 倍的

信噪比来计算^[4], 本方法的检出限: 甲硫醇为 $1.07 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$, 甲硫醚为 $1.39 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$, 二硫化碳为 $1.70 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$, 二甲二硫为 $2.10 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$, 苯乙烯为 $2.32 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ 。

2.5 西安市江村沟垃圾填埋场臭气样品的测定

西安市江村沟垃圾填埋场是一座利用天然沟壑修建的大型综合现代化城市生活垃圾处理场, 该处理场集城市生活垃圾卫生填埋、垃圾渗沥液处理、垃圾沼气发电三位一体, 占地 733 333 m^2 , 总容量 4 900 万 m^3 , 1995 年 6 月建成正式投入使用。

2010 年 7 月 30 日 22:00, 当环境温度为 31 $^{\circ}\text{C}$ 、压力为 94.2 kPa 时, 用 SUMMA 罐采集江村沟垃圾填埋场厂界内样品, 其中在填埋场作业面和污水处理厂各采集 2 个气体样品。按照上述方法进行分析, 实际样品的总离子流图如图 2 所示, 所得数据如表 7 所示。

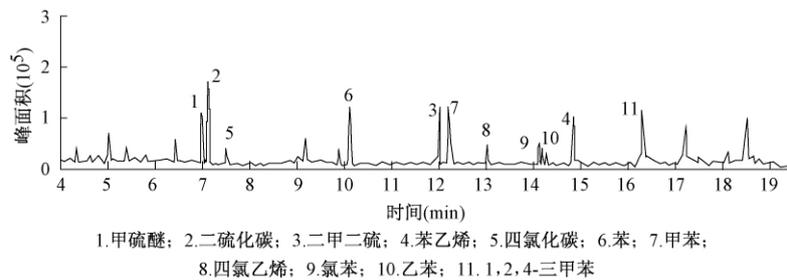


图 2 实际样品总离子流图

表 7 目标化合物的浓度

化合物	填埋场作业面			污水处理厂			厂界标准值 ^[6]
	样品 1	样品 2	平均值	样品 1	样品 2	平均值	
苯乙烯	0.102	0.110	0.106	0.114	0.107	0.111	7
二硫化碳	0.062	0.056	0.118	0.049	0.045	0.047	5
二甲二硫	0.011	0.012	0.012	0.014	0.016	0.015	0.13
甲硫醚	ND	ND	ND	0.002	0.002	0.002	0.15

注: ND 为未检出。

由图 2 可知, 实际样品中除甲硫醇外, 其他

4 种目标化合物都有检出。目标检测物能有效

地与其他化合物分离,未受到其他物质的干扰。除此之外,实际样品中还检测出四氯化碳、苯、甲苯、四氯乙烯、氯苯、乙苯和1,2,4-三甲苯等有机物。

监测分析结果表明,在江村沟垃圾填埋场2个采样点处未检测出甲硫醇,其他各目标污染物浓度均未超过污染物厂界二级标准值。尽管这几种污染物均未超标,但是由于臭气嗅阈值较低,仍然可以嗅到臭味。

3 结论

1) 采用预浓缩与GC-MS联用方法,用SUMMA罐采集气体样品简便快捷,目标化合物在SUMMA罐中稳定性较好,5d内的降解率低于7%,自动化程度高,可以避免手动操作的误差,重现性好,相对标准偏差都小于10%,所得数据准确可靠,可以准确快捷地分析臭气成分。

2) 该方法在预浓缩甲硫醚、二硫化碳、二甲二硫和苯乙烯时使用三级冷阱。由于预浓缩甲硫醇时一级冷阱可能对其有吸附作用,只能使用二级和三级冷阱,而不使用一级冷阱。

3) 用SUMMA罐采集的是全量空气,除测定

几种目标化合物外,可以同时测定样品中的其他挥发性有机物(如苯、甲苯等)。因此,该方法可以用于应急监测分析不明臭气污染物成分。从理论上GC-MS对于臭气污染物硫化氢等是完全可以分析检测的,但是由于该方法未进行硫化氢标准气体测试,分析实际样品也未找到硫化氢的色谱峰,因此对于硫化氢及其他未经测试的臭气组分的具体预浓缩及分析条件还需要进一步考察研究。

参考文献:

- [1] 路鹏,程伟. 冬季填埋场恶臭污染对周边村落的影响[J]. 环境卫生工程, 2009, 17: 77-80.
- [2] GB/T 14678—93 空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法[S].
- [3] GB/T 14680—93 空气质量 二硫化碳的测定 二乙胺分光光度法[S].
- [4] 何锡辉,张渝. 预浓缩系统与GC-MS联用法分析环境空气中的三甲胺[J]. 化学研究与应用, 2008, 20(8): 1078-1082.
- [5] 朱立波,俞杰. 预浓缩系统与PPPD检测器联用测定环境空气中四氢噻吩[J]. 中国环境监测, 2006, 22(3): 32-34.
- [6] GB 14554—93 恶臭污染物排放标准[S].

广告收费标准

尊敬的广告客户:

2012年的广告洽谈工作仍在进行中,更多信息请登录本刊网页(www.cnemce.cn)的“广告投放需知”和“下载专区”之“广告发布业务合同”进行查询。

感谢广告客户一直以来对本刊的关爱和支持! 顺致商祺!

《中国环境监测》广告收费标准

单位:元/次

广告形式	封面	封底	封二、目录前	封三	插页
彩色广告	—	10000.00	9000.00	8000.00	6000.00
黑白广告	—	—	—	—	3000.00
广告尺寸	版芯尺寸: 210mm × 285mm; 出版尺寸: 216mm × 291mm				
说明	(1) 连续刊登全年6期的优惠5%; (2) 连续刊登一年以上的优惠10%; (3) 封底、封二、目录前、封三至少连续刊登全年6期; (4) 广告客户须在合同约定的期限内支付广告费,广告发布单位方予以刊登; (5) 未尽事宜,本刊负责解释。				

联系人:程洁

联系电话:010-84943036