

· 监测技术 ·

# 热脱附 / 气相色谱法测定空气中含硫化合物

李娟, 章勇, 丁曦宁

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

**摘要:**以固体  $\text{CO}_2$  为冷却试剂, 使空气中含硫化合物有效富集在  $-70$  条件下 TANEX 复合吸附管内, 样品管在热脱附装置中  $120$  下解吸后, 采用气相色谱脉冲式火焰光度检测器测定硫化氢、甲硫醇、二甲二硫和甲硫醚, 优化了试验条件。4 种含硫化合物检出限为  $0.1 \text{ ng} \sim 0.5 \text{ ng}$ , 标准管测定的 RSD 为  $12.7\% \sim 16.3\%$ , 实际气样加标回收率为  $78.3\% \sim 87.7\%$ 。

**关键词:**含硫化合物; 热脱附; 气相色谱法; 空气

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2009)06-0044-03

## Determination of Organic Sulfur Compounds in Air by GC/PFPD with Thermal Desorption

LI Juan, ZHANG Yong, DING Xin-ning

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

**Abstract:** The hydrogen sulfide, methanethiol, dimethyl disulfide and methyl sulfide in air were effectively absorbed by TANEX tubes which frozen at  $-70$  with solid  $\text{CO}_2$  and then determined by GC/PFPD with thermal desorbed equipment on  $120$ . The experimental conditions were optimized. The detection limits range of 4 organic sulfur compounds was from  $0.1 \text{ ng}$  to  $0.5 \text{ ng}$ . RSD range of standard tube was from  $12.7\%$  to  $16.3\%$ . Spike recovery range of air was from  $78.3\%$  to  $87.7\%$ .

**Key words:** Organic sulfur compounds; Thermal desorption; GC; Air

恶臭指一切能损害人类生活环境、令人难以忍受或产生不愉快感觉的气体, 在一定浓度会对人体的神经、呼吸、循环、消化等系统产生危害。恶臭物质的种类很多, 其中硫醇类、氨、硫化氢、二甲基二硫、三甲胺、甲醛、苯乙烯、酪酸、酚类等危害较大。恶臭类化合物成分复杂, 分析较困难<sup>[1-3]</sup>, 目前主要采用感官测试法和仪器分析法 (主要是气相色谱法<sup>[4]</sup>)。含硫恶臭类化合物的人体嗅觉阈值非常低, 仪器灵敏度往往难以满足检测需求, 因而有必要对含硫化合物作有效浓缩, 以提高分析灵敏度<sup>[5-7]</sup>。今采用热脱附 / 气相色谱脉冲式火焰光度检测器 (PFPD) 对空气中含硫化合物定性与定量分析, 方法灵敏度高, 结果令人满意。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

Varian 3800 型气相色谱仪, 配火焰光度检测器 (PFPD), 美国 Varian 公司; Fs-450 型探头式超声波萃取仪; 热脱附仪 (Danny); 吸附管老化装置。

硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ( $504 \times 10^{-6}$ )、甲硫醇 ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) ( $155 \times 10^{-6}$ )、二甲二硫 ( $\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$ ) ( $504 \times 10^{-6}$ )、甲硫醚 ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) ( $495 \times 10^{-6}$ )、二硫化碳 ( $\text{CS}_2$ ) ( $371 \times 10^{-6}$ ) 标准气体, 南京特种气体厂; 固体  $\text{CO}_2$  (干冰), 南京大学物理系冷冻实验室。

#### 1.2 色谱条件

AT-WAX 气相色谱柱 ( $30 \text{ m} \times 530 \mu\text{m} \times 1.2 \mu\text{m}$ ); GAS-PLOT 气相色谱柱 ( $30 \text{ m} \times 320 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$ ); 进样口温度  $220$ ; 分流比  $10:1$ ; 检测

收稿日期: 2009-04-16; 修订日期: 2009-08-20

基金项目: 江苏省社会发展基金资助项目 (BS2005067)

作者简介: 李娟 (1973—), 女, 江苏金坛人, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

器温度 200 ; 两路空气流量分别为 17.0 mL/min 和 10.0 mL/min; 氢气流量 14.0 mL/min; 载气 (N<sub>2</sub>) 流量为 5 mL/min (AT-WAX 色谱柱) 或者 2 mL/min (GAS-PLOT 色谱柱); 色谱柱温度 55 (保持 1.20 min), 以 8 /min 升至 100 (AT-WAX 色谱柱) 或 160 恒温 13 min (GAS-PLOT 色谱柱)。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 吸附管老化

TANEX 复合吸附管使用前必须高温老化, 去除干扰性杂质。调节氮气流量为 20 mL/min ~ 30 mL/min, 于 220 下将吸附管老化 2 h, 然后密封保存在干燥器内。每批老化后的吸附管必须抽一两支做空白试验, 确保对样品采集无干扰。

#### 1.3.2 样品采集与保存

用固体 CO<sub>2</sub> 将 TANEX 复合吸附管保持在 -70 低温条件, 用低流量采样器以 100 mL/min 的流量采集空气样品或标准气体 10 min ~ 20 min, 采样体积为 1 000 mL ~ 2 000 mL, 也可用玻璃针筒采集一定体积的气体, 再缓缓推入吸附管。采集完样品的吸附管密封保存于 -20 以下的低温冰箱中, 在 7 d 内完成分析。

#### 1.4 标准系列管校正因子计算

分别取 0 mL、0.2 mL、0.5 mL、0.8 mL、1.0 mL 含硫化合物混合标准气体 (硫化氢 7.71 mg/m<sup>3</sup>、二硫化碳 12.6 mg/m<sup>3</sup>、二甲二硫 10.6 mg/m<sup>3</sup>、甲硫醇 3.32 mg/m<sup>3</sup>、甲硫醚 6.85 mg/m<sup>3</sup>), 慢慢加入 -70 条件下空白 TANEX 吸附管中, 制备成标准系列管。将吸附管迅速取出, 放入半导体冷却阱冷却至 -20 以下的热脱附装置中, 快速升温至 120 热脱附, 被富集的含硫化合物被氮气流带入配置 PFPD 特征检测器的气相色谱仪中测定。计算各标准点及响应峰面积的校正因子和平均校正因子, 校正因子 = 响应峰面积 / 标准物质量。

#### 1.5 定性与定量分析

样品管按标准系列管相同条件分析, 以保留时间定性, 根据平均校正因子, 用外标法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 气相色谱柱的选择

分别应用 AT-WAX 和 GAS-PLOT 两种不同性质的气相色谱柱, 对 5 种含硫化合物目标组分直接进 1.0 mL 标准气体, 色谱峰见图 1 和图 2。5 种

目标组分在 GAS-PLOT 气相色谱柱上分离效果较好, 而 AT-WAX 气相色谱柱不能很好地分离二硫化碳和甲硫醚。因此, 该试验选择 GAS-PLOT 气相色谱柱。

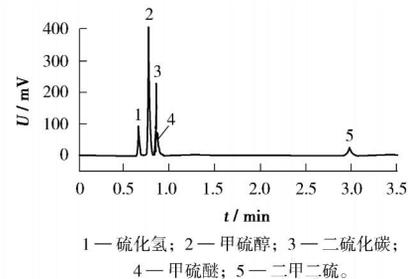


图 1 含硫化合物标准色谱峰 (AT-WAX 气相色谱柱)

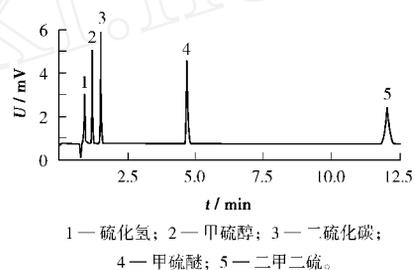


图 2 含硫化合物标准色谱峰 (GAS-PLOT 气相色谱柱)

### 2.2 富集方法比较

含硫化合物挥发性强, 在常温下吸附富集的效果不佳, 在低温下富集效果明显。取 1.0 mL 含硫化合物标准气体, 分别于常温和 -70 条件下通过 TANEX 吸附管, 结果表明, 在常温下只有甲硫醚和二甲二硫被有效富集, 而在 -70, 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫均获得了较好的富集效果。常温富集效果见图 3, 低温富集效果见图 4。

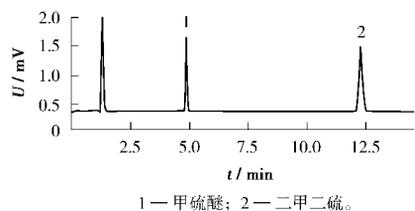
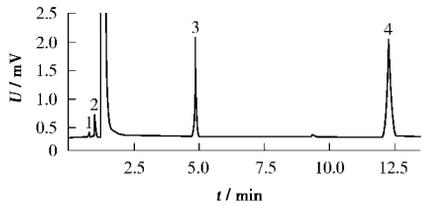


图 3 常温富集效果

### 2.3 热脱附管线对测定的影响

从图 3 和图 4 可见, 在上述热脱附条件下, 二硫化碳无法正常分析, 即使经过 24 h 老化处理后有所降低, 仍不能满足分析需要。原因可能是未经



1—硫化氢; 2—甲硫醇; 3—甲硫醚; 4—二甲二硫。

图 4 低温富集效果

惰性处理的热脱附不锈钢管线系统对二硫化碳具有较强的吸附能力,且难以脱附。因此,建议不将二硫化碳作为热脱附法分析的目标物,或采用完全惰性化处理的热脱附不锈钢管线系统。

2.4 平均校正因子与检出限

用该方法分析含硫化合物标准系列管,计算平均校正因子,见表 1。取 100 mL 气体样品逐级稀释后热脱附分析,以最低检出量确定各目标组分检出限,见表 1。

表 1 平均校正因子与检出限

化合物	保留时间	平均校正	RSD	检出限
	t/min	因子	/%	m/ng
硫化氢	0.91	93.6	12.7	0.5
甲硫醇	1.50	40.1	14.3	0.1
甲硫醚	4.72	1.73 × 10 <sup>3</sup>	16.3	0.1
二甲二硫	12.0	867	13.4	0.2

2.5 实际气样测定与加标回收试验

用玻璃针筒采集 100 mL 实际气体样品,密封后加入一定体积的含硫化合物标准气体,缓缓推入 - 70 低温条件下的 TANEX 吸附管内,用该方法

分析,结果见表 2。

表 2 实际气样测定与加标回收试验结果

化合物	测定值 / (mg · m <sup>-3</sup> )	加标量 m / ng	回收率 / %
硫化氢	—	7.71	78.3
甲硫醇	—	3.32	83.6
甲硫醚	—	6.85	86.7
二甲二硫	—	10.6	87.7

3 结语

通过低温下 TANEX 吸附管有效富集、热脱附 / 气相色谱法 (PFPD 检测器) 测定空气中含硫化合物,灵敏度高,精密度佳,回收率良好,适用于空气中低浓度含硫化合物的检测。

[参考文献]

[1] 吴春秀,王连生,费学宁. 恶臭污染控制技术新进展 [J]. 天津建设科技, 2006(5): 53 - 55.

[2] 王令,丁忠浩. 恶臭污染分析及防治技术 [J]. 工业安全与环保, 2005, 31(3): 28 - 30.

[3] 许传经. 恶臭分析 [J]. 环境监测管理与技术, 1991, 3(3): 17 - 20, 31.

[4] 国家环境保护局. 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]. 北京: 中国标准出版社, 1993.

[5] 许保鑫,李中昌,缪明明,等. 热脱附技术及其在环境监测和烟草行业中的应用 [J]. 云南化工, 2006, 33(5): 64 - 67, 73.

[6] 郑志锋,田森林. 吸附浓缩 / 热脱附 —— 空气中挥发性有机物分析前处理技术 [J]. 云南环境科学, 2006, 25(2): 44 - 46.

[7] 吴迺名,戴军升,周亚康. 钢罐采样 - GC/MS 法测定隧道空气中 VOCs [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(2): 35 - 37.

(上接第 38 页)

射和外照射所致矿区居民的最大年有效剂量都没有超过管理限值 (1 mSv)。该矿山居民区的关键途径是氡及其子体的吸入内照射,关键核素都是 <sup>222</sup>Rn。

[参考文献]

[1] 国家环境保护局. 铀矿冶污染治理 [M]. 北京: 原子能出版社, 1993.

[2] 李明亮. 环境氡气辐射规律及防治研究 [J]. 电力学报, 2006, 21(3): 285 - 287.

[3] CHARLES M W. Radon exposure of the skin: I Biological effects [J]. Journal of Radiological Protection, 2007(27): 231

- 252.

[4] 张立国,郭秋菊. 北京地区大气氡水平测量 [J]. 中华放射医学与防护杂志, 2005, 25(1): 81 - 82.

[5] 潘自强. 中国核工业三十年辐射环境质量评价 [M]. 北京: 原子能出版, 1989.

[6] 陈志勇,陈人强,王维谦,等. 三亚市环境辐射水平及居民受照剂量 [J]. 中国辐射卫生, 2002, 11(2): 101 - 104.

[7] 宁凡江,龚俊勋. 放射工作人员个人剂量监测有关问题探讨 [J]. 中国辐射卫生, 2007, 16(2): 177 - 180.

[8] 袁力. 浅谈环境监测方法确认及其应用 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(5): 9 - 10.

[9] 沙连茂,卫为强,宣义仁. 放射性环境监测中探测限附近测量数据的处理 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(1): 38 - 43.