

GC-FPD 法结合大气预浓缩仪测定环境空气中硫化氢等 10 种恶臭污染物

GC-303

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。检测环境空气中含硫有机化合物含量具有重要的意义。本方法采用岛津 GC-2030 结合 Markes CIA 大气预浓缩仪分析环境空气中硫化氢等 10 种恶臭物质，羰基硫、二硫化碳、二甲二硫醚在 0.125 ~ 5.0 nmol/mol；其余组分在 0.25 ~ 10 nmol/mol 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.997 以上。连续 6 针低浓度标样测试 RSD% 范围在 1.50 ~ 7.32% 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 87.9 ~ 116.2% 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的检测。

关键词：气相色谱仪 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。
- ❖ 使用特异性 FPD 检测器完成一针进样同时分析包括硫化氢在内的 10 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《环境空气 硫化氢等 10 种含硫化合物的测定 罐采样 - 预浓缩气相色谱法》（征求意见稿），采用苏玛罐采样，使用 GC-2030 结合大气预浓缩仪，建立了 GC/FPD 结合大气预浓缩仪测定环境空气中硫化氢等 10 种恶臭污染物的方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱仪 GC-2030
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

GC 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_200°C

进样口温度: 150°C

FPD 检测器温度: 250°C

载气控制方式: 色谱柱流量

采样率: 40 ms

色谱柱流量: 1.5 mL/min

氢气流量: 40.0 mL/min

进样方式: 直接进样

空气流量: 60.0 mL/min

■ 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 GC 分析参数, 运行序列进行测试。

■ 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

10 种含硫有机物混合标气色谱图如图 1 所示, 各物质组分信息详见表 1。

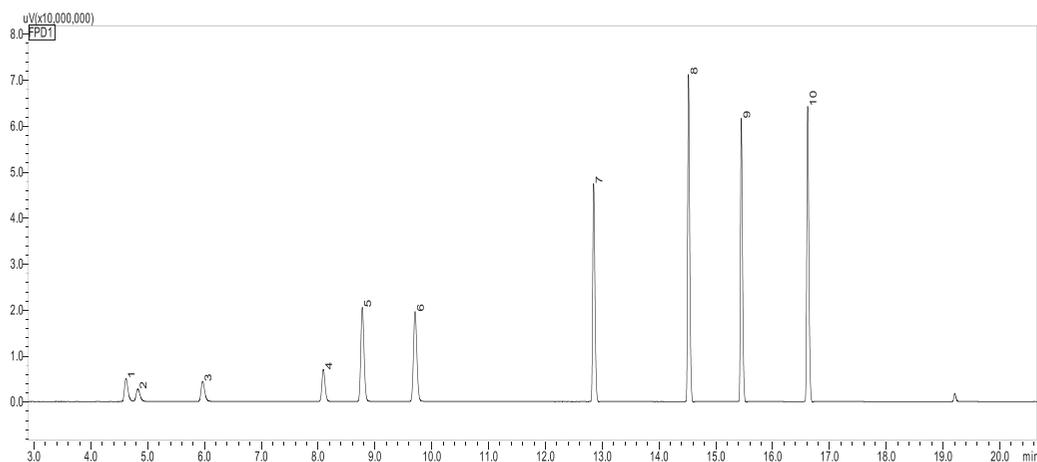


图 1 标准品色谱图 (10 nmol/mol)

表 1 各目标物组分和内标组分信息

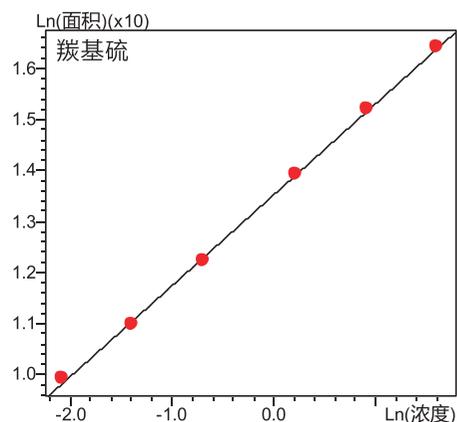
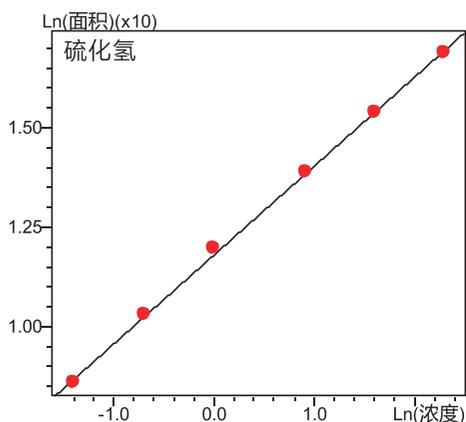
No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	CAS 号
1	硫化氢	Hydrogen sulfide	4.627	7783-06-4
2	羰基硫	Carbonyl sulfide	4.831	463-58-1
3	甲硫醇	Methanethiol	5.988	74-93-1
4	乙硫醇	Ethanethiol	8.129	75-08-1
5	甲硫醚	Methyl sulfide	8.818	75-18-3
6	二硫化碳	Carbon disulfide	9.755	75-15-0
7	甲乙硫醚	Methyl ethyl sulfide	12.886	624-89-5
8	噻吩	Thiophene	14.554	110-02-1
9	乙硫醚	Diethyl sulfide	15.484	352-93-2
10	二甲二硫醚	Dimethyl disulfide	16.655	624-92-0

3.2 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 (羰基硫、二甲二硫醚和二硫化碳为 5 nmol/mol; 其余组分均 10 nmol/mol) 和中间浓度 2 (羰基硫、二硫化碳和二甲二硫醚为 1 nmol/mol; 其余组分均 2 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, 配置目标物浓度为 0.125、0.25、0.5、1.25、2.5、5.0 nmol/mol (羰基硫、二硫化碳和二甲二硫醚), 0.25、0.5、1.0、2.5、5.0、10 nmol/mol (其余组分) 的标准系列, 以目标物浓度的对数为横坐标, 峰面积的对数为纵坐标建立标准曲线 (图 2), 表 2 列出各含硫有机物的标准曲线线性相关系数。

表 2 含硫有机物组分标准曲线信息

No.	组分名称	相关系数	No.	组分名称	相关系数
1	硫化氢	0.999	6	二硫化碳	0.999
2	羰基硫	0.999	7	甲乙硫醚	0.999
3	甲硫醇	0.999	8	噻吩	0.999
4	乙硫醇	0.997	9	乙硫醚	0.999
5	甲硫醚	0.999	10	二甲二硫醚	0.999



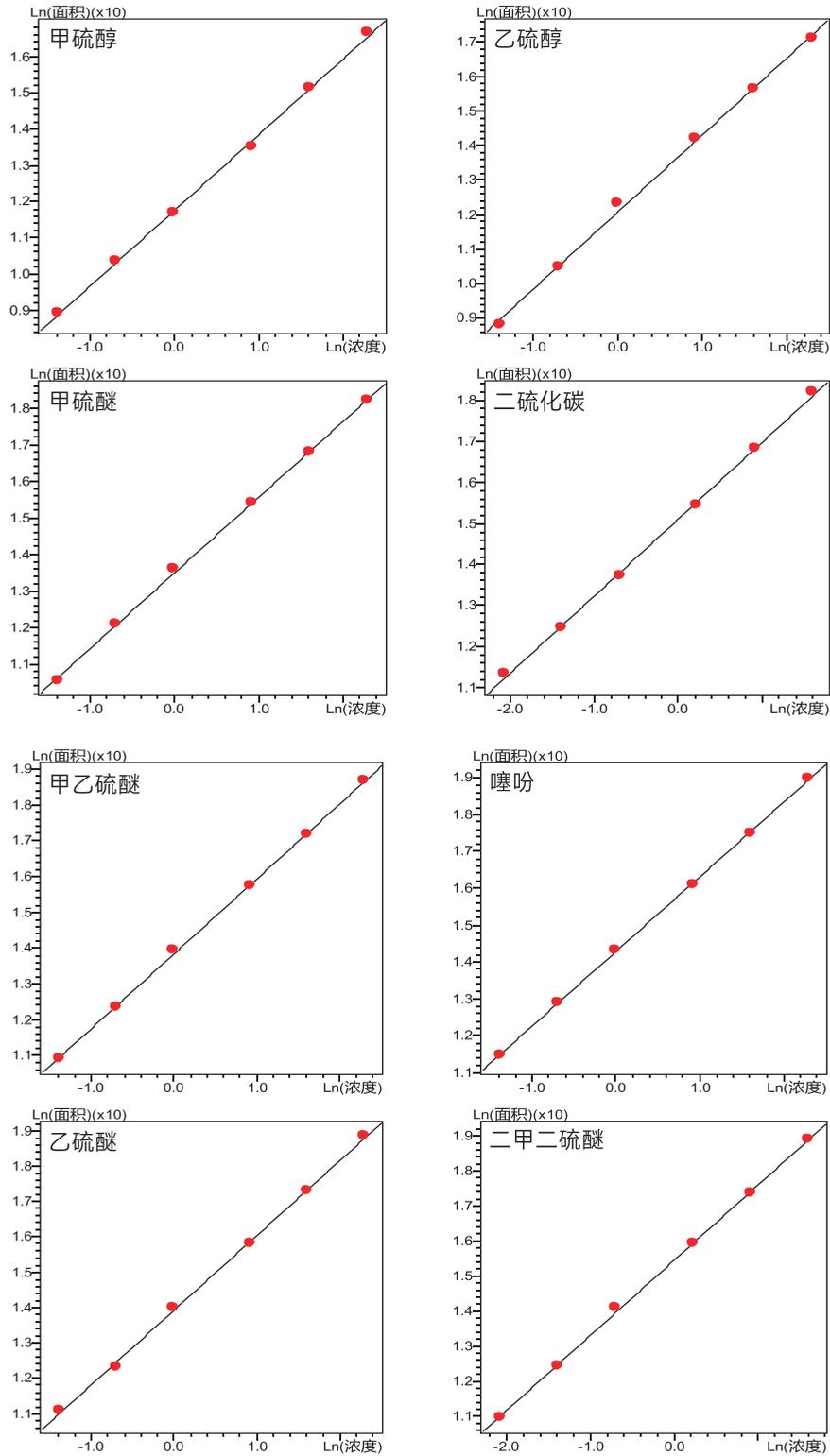


图 2 含硫有机物组分标准曲线

3.3 重复性和检出限

对标线中次低点浓度标准品重复进行 6 次分析得到的重复性数据峰面积 RSD% 见表 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 各组分重复性 ($n=6$) 和方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

No.	组分名称	RSD(%)	检出限	No.	组分名称	RSD(%)	检出限
1	硫化氢	7.32	0.102	6	二硫化碳	1.90	0.024
2	羰基硫	1.50	0.025	7	甲乙硫醚	2.86	0.080
3	甲硫醇	3.40	0.099	8	噻吩	2.03	0.051
4	乙硫醇	6.49	0.145	9	乙硫醚	1.52	0.110
5	甲硫醚	3.08	0.061	10	二甲二硫醚	3.84	0.053

3.4 回收率实验

借助预浓缩仪在空白样品中添加不同浓度的含硫化合物标气测试回收率, 其中羰基硫、二硫化碳和二甲二硫醚为 1 nmol/mol, 其余目标物 2 nmol/mol。平行测试 6 次加标回收得到的平均浓度、RSD% 及平均加标回收率结果见表 4。

表 4 空白样品加标重复性 ($n=6$) 及回收率

No.	组分名称	测定浓度 (nmol/mol)	RSD (%)	回收率 (%)	No.	组分名称	测定浓度 (nmol/mol)	RSD (%)	回收率 (%)
1	硫化氢	2.102	3.72	105.1	6	二硫化碳	0.879	4.99	87.9
2	羰基硫	1.007	3.11	100.7	7	甲乙硫醚	2.041	5.86	102.0
3	甲硫醇	2.324	2.92	116.2	8	噻吩	1.889	5.78	94.5
4	乙硫醇	1.892	5.76	94.6	9	乙硫醚	2.180	6.28	109.0
5	甲硫醚	1.969	4.90	98.4	10	二甲二硫醚	1.013	6.07	101.3

3.5 样品测试

采集环境空气样品, 采用以上方法进行含硫化合物的检测, 测试结果如表 5 所示。实际测试得到样品色谱图见图 4。

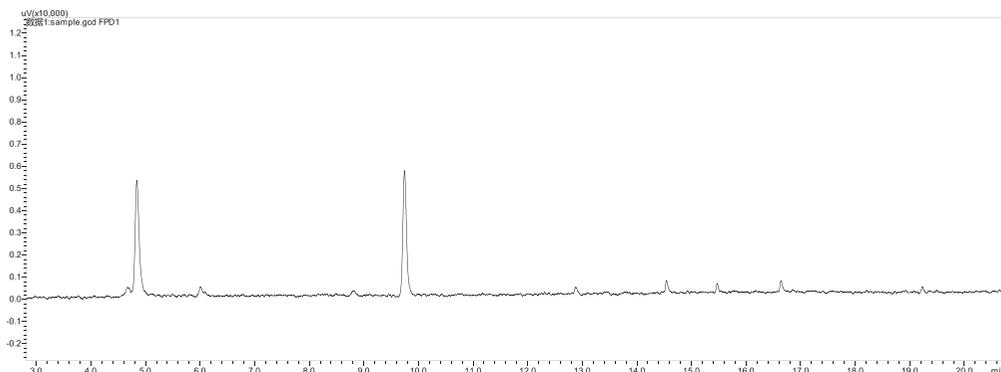


图 4 实际样品的色谱图

表5 样品中的含硫化合物实际含量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

No.	组分名称	含量	No.	组分名称	含量
1	硫化氢	N.D.	6	二硫化碳	0.241
2	羰基硫	0.394	7	甲乙硫醚	N.D.
3	甲硫醇	N.D.	8	噻吩	N.D.
4	乙硫醇	N.D.	9	乙硫醚	N.D.
5	甲硫醚	N.D.	10	二甲二硫醚	N.D.

注：N.D. 表示未检出。

■ 结论

本方法采用岛津 GC-2030 结合 Markes CIA 大气预浓缩仪分析环境空气中硫化氢等 10 种恶臭物质，在 0.125 ~ 5.0 nmol/mol (羰基硫、二硫化碳、二甲二硫醚)，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 0.997 以上。连续 6 针低浓度标样测试 RSD% 范围在 1.50 ~ 7.32% 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 87.9 ~ 116.2% 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的检测。

岛津应用云

