

气相色谱法（SCD 检测器）测定食品级二氧化碳中痕量硫化物

SYS-GC-003

摘要：本文建立了一种气相色谱法测定食品级 CO₂ 中硫化物的分析方法。使用柱容量较大的 0.53 mm 的毛细柱，结合阀进样，配合高灵敏度的岛津 SCD 检测器来完成分析。结果显示：在 8 ppb 的浓度时单组分硫化物峰面积 RSD 均小于 2.5% (n=6)。本方案重复性好，分析时间短，不用配置昂贵的浓缩仪，可以极大的降低分析成本。

关键词：气相色谱仪 硫化学发光检测器（SCD） 食品级二氧化碳 硫化物

食品和饮料中添加的食品级 CO₂ (≥ 99.5) 种可能存在的微量硫化物杂质不仅因为恶臭会影响产品的口感，当含量较大时甚至会损害人体健康。因此在生产过程及最终产品中对硫化物的含量都有严格的要求。

目前国标 GB1886.228—2016《食品添加剂 二氧化碳》中对食品级 CO₂ 硫化物的要求是：总硫（Total

Sulfur，简称 TS，不含 SO₂）≤ 0.1 ppm，SO₂ ≤ 1 ppm。本方法主要针对总硫（除 SO₂）及可能存在总硫中的 13 种硫化物进行检测分析。该方法系统也可以用于环境，天然气等气体样品的微量硫化物的分析。

本方案采用岛津公司的旗舰型产品 GC-2030，结合岛津 SCD 检测器，在没有浓缩仪辅助的情况下实现了极低的检出限。

■ 实验部分

1.1 仪器

GC-2030（配置 SCD 检测器）

1.2 测定原理

气体样品通过管路与阀进样口相连接，通过切换阀进样。载气把 2 个定量环中的样品分别带到二根色谱柱，其中一根没有固定液的空色谱柱用来分离 TS，另一根 Rtx-1 色谱柱用来分离单组分硫化物。两根色谱柱分离后的组分最后合并在一起进入 SCD 进行检测。

1.3 分析条件

35°C (4 min)-15°C /min-150°C (2.33 min)

载气控制方式：APC 恒压控制

APC1：40 kPa

APC2：80 kPa

进样方式：气体六通阀

SCD 接口温度：200°C

SCD 燃烧器温度：850°C

SCD 氢气流量：80 ml/min

SCD 氮气流量：40 ml/min

SCD 氧气流量：10 ml/min

SCD 臭氧流量：20 ml/min

进样方式：阀进样

定量环：1000 μL

阀箱温度：50°C

色谱柱：MC-1 Rtx-1 (60 m x 0.53 mm x 5 μm)

MC-2 毛细管空柱 (30 m x 0.32 mm)

■ 样品前处理

2.1 标准品的制备

由大连大特气体有限公司提供的标气。

表 1 硫化物标气成分表 (μL/L)

序号	组分	浓度	序号	组分	浓度
1	硫化氢	5.12	8	叔丁基硫醇	4.98
2	羰基硫	4.91	9	甲基乙基硫醚	5.00
3	甲硫醇	4.96	10	噻吩	5.00
4	乙硫醇	4.94	11	乙硫醚	4.93
5	二甲基硫醚	4.8	12	正丁硫醇	5.07
6	二硫化碳	4.81	13	二甲基二硫醚	4.97
7	2-丙硫醇	4.98	14	二氧化碳	Balance

测试更低的浓度使用了稀释器稀释，稀释倍数如表 2，采用外标法制作标准曲线。

表 2 硫化物标样和稀释倍数

No.	组分中文	浓度 μL/L	稀释倍数及稀释后浓度				
			≈ 120 倍 ≈ 8nL/L	≈ 100 倍 ≈ 45 nL/L	≈ 25 倍 ≈ 194 nL/L	≈ 4 倍 ≈ 1155 nL/L	1 倍 ≈ 5000 nL/L
1	硫化氢	5.12	8.22	46.08	198.60	1182.49	5120
2	羰基硫	4.91	7.88	44.19	190.45	1133.99	4910
3	甲硫醇	4.96	7.96	44.64	192.39	1145.53	4960
4	乙硫醇	4.94	7.93	44.46	191.62	1140.91	4940
5	二甲基硫醚	4.8	7.70	43.20	186.19	1108.58	4800
6	二硫化碳	4.81	7.72	43.29	186.58	1110.89	4810
7	2-丙硫醇	4.98	7.99	44.82	193.17	1150.15	4980
8	叔丁基硫醇	4.98	7.99	44.82	193.17	1150.15	4980
9	甲基乙基硫醚	5	8.02	45.00	193.95	1154.77	5000
10	噻吩	5	8.02	45.00	193.95	1154.77	5000
11	乙硫醚	4.93	7.91	44.37	191.23	1138.60	4930
12	正丁硫醇	5.07	8.13	45.63	196.66	1170.94	5070
13	二甲基二硫醚	4.97	7.97	44.73	192.78	1147.84	4970
14	二氧化碳	Balance					
15	TS	64.47	103.44	580.28	2500.73	14889.62	64470

■ 结果与讨论

3.1 标气的色谱图

按照 1.2 方法原理和 1.3 条件分析两种标准气体，总硫 (TS) 这一路先进样，然后单组分硫这一路再进样，然后再通过三通合并在一起由 SCD 检测。各通道分离样品的色谱图如图 1 所示，各组分保留时间列于表 3 中。

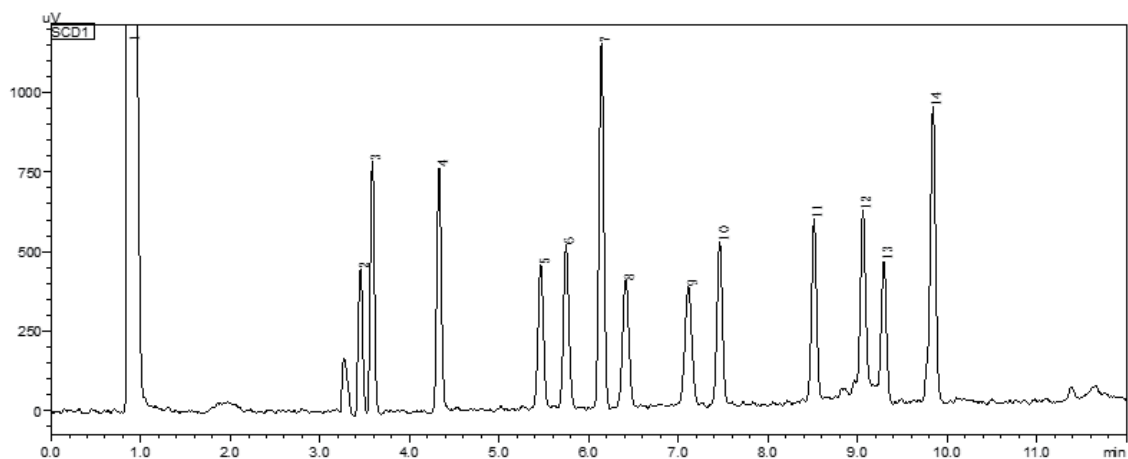


图 1 硫化物标气稀释至 8uL/L 色谱图

表 3 硫化物组分名称、CAS 号以及保留时间 (SCD)

No.	中文名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)
1	总硫	TS*		0.898
2	硫化氢	H ₂ S	7783-06-4	3.451
3	羰基硫	COS	463-58-1	3.582
4	甲硫醇	Methyl Mercaptan	74-93-1	4.325
5	乙硫醇	Ethyl Mercaptan	75-08-1	5.46
6	二甲基硫醚	Dimethyl sulfide	75-18-3	5.743
7	二硫化碳	CS ₂	75-15-0	6.136
8	2-丙硫醇	2-Propanethiol	75-33-2	6.41
9	叔丁基硫醇	2-Methyl-2-propanethiol	75-66-1	7.106
10	甲基乙基硫醚	Ethyl methyl sulfide	624-89-5	7.455
11	噻吩	Thiophene	110-02-1	8.509
12	乙硫醚	Ethyl sulfide	352-93-2	9.055
13	正丁硫醇	Butanethiol	109-79-5	9.285
14	二甲基二硫醚	Dimethyl disulfide	624-92-0	9.836

* TS 是总硫 Total Sulfur 的简称。

3.2 重复性和检出限

使用表 2 中最低浓度点 (8 nL/L) 标气, 连续进样 6 次, 考察仪器重复性。峰面积重复性如表 4 所示, 以 3 倍信噪比计算各组分的检出限, 结果如表 4 所示。

表 4 硫化物重复性 RSD% (n=6)、校正曲线相关系数及检出限 (SCD)

No.	中文名称	8nL/L 面积 RSD%	标准曲线相关系数 R ²	检出限 (nL/L)
1	总硫	0.200	0.9991	1.089
2	硫化氢	1.379	0.9998	1.273
3	羰基硫	0.638	0.9996	0.688
4	甲硫醇	1.339	0.9996	0.756
5	乙硫醇	1.468	0.9995	1.261
6	二甲基硫醚	1.901	0.9995	1.073
7	二硫化碳	0.835	0.9996	0.475
8	2-丙硫醇	1.355	0.9995	1.424
9	叔丁基硫醇	1.652	0.9995	1.610
10	甲基乙基硫醚	1.523	0.9995	1.122
11	噻吩	1.662	0.9995	1.042
12	乙硫醚	2.064	0.9994	1.071
13	正丁硫醇	1.282	0.9996	1.411
14	二甲基二硫醚	1.163	0.9995	0.616

3.3 校正曲线

以表 2 中各浓度标气依次进样，以浓度为横坐标、峰面积为纵坐标，得到各组分的标准曲线，校正曲线线性相关系数表 4 所示。部分组分标准曲线如下图 2 所示。

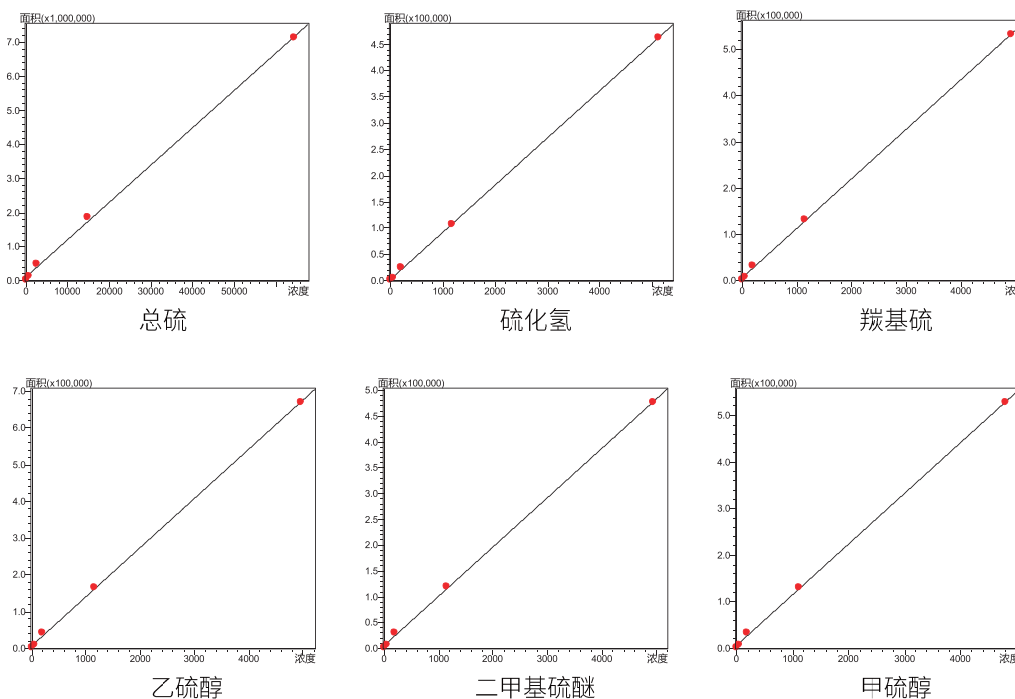


图 2 部分组分标准曲线

3.4 实际样品测试结果

取某食品级二氧化碳气体样品，按上述条件进行测定，样品谱图及分析结果如下图 3 和表 5 所示。

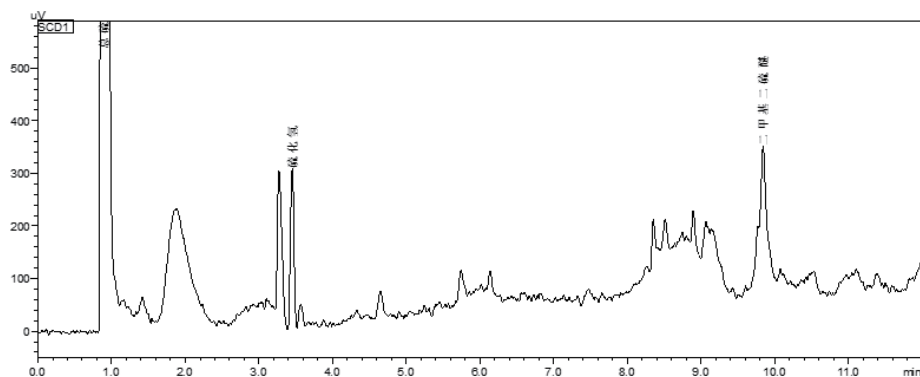


图 3 样品中硫化物分析色谱图

表 5 样品中硫化物分析结果

峰号	中文名称	浓度 (ng/L)
1	总硫	62.521
2	硫化氢	5.245
14	二甲基二硫醚	1.516

■ 结论

本文利用岛津 GC-2030 系统气相仪和 SCD 检测器建立分析食品级 CO₂ 中的硫化物的系统。通过岛津 GC-2030 和高灵敏度检测器 SCD 联合使用，在不使用预浓缩仪器的情况下分析单组分硫浓度在 8 ppb 的样品，得到了很高的峰面积响应，峰面积相对偏差 RSD% (n=6) ≤ 2.1，能满足对食品级 CO₂ 中微量硫化物的分析要求。同时这个系统也可以用于其它气体样品中硫化物的微量分析，因此该分析系统不仅能用在食品级 CO₂ 中的分析监测，还能广泛用在环境，天然气，工业废气等气体组分的检测分析、监测和研究场景。

岛津应用云

