

大气预浓缩仪—GC—FPD 测定环境空气中痕量含硫化合物

沈秀娥, 常森, 王琴, 刘保献, 赵红帅

北京市环境保护监测中心, 北京, 100048

摘要: 依据 GB/T 14678 的方法原理, 本文采用大气预浓缩仪—GC—FPD 建立了环境空气中 7 种含硫化合物的测定方法。结果表明, 大气预浓缩仪—GC—FPD 的系统背景值低, 仪器的灵敏度高, 系统对硫化物无残留; 方法的检出限在 0.007~0.242 ng 范围内, 比国标方法的检出限低一个数量级以上; 方法的精密度较高, 除硫化氢外, 6 种化合物的精密度都在 6% 以内, 硫化氢的精密度在 20% 以内, 满足挥发性有机物测定的要求; 对质控样品的测定结果表明, 方法的准确度在 95%~105% 之间, 准确度高。上述结果表明, 该方法可用于环境空气中痕量含硫化合物的检测。

关键词: 痕量含硫化合物; 大气预浓缩; 气相色谱法; FPD 检测器

Determination of Trace Sulfur Compounds in Environmental Air by GC/FPD Coupled the Air Preconcentrations

SHEN Xiu-e, CHANG Miao, WANG Qin, LIU Bao-xian, ZHAO Hong-shuai

Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100044, China

Abstract: GC/FPD coupled the air preconcentrations was applied to the determination of 7 kinds of trace sulfur compounds in environment air based on the principle of GB/T 14678. It was found that the system blank of the Air Preconcentration-GC/FPD was clear, and no residuum after the analysis of sulfur compounds. So the measurement system was sensitive for sulfur compounds, and the detection limit of the method was in the range of $7.16 \times 10^{-5} \text{ mg/m}^3$ to $2.42 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$. The relative standard deviations of the methods lower than 6% ($n=7$) for 6 compounds, but for hydrogen sulfide, the relative standard deviations was lower than 20%, which was also satisfied the range for determination of VOCs. The correlation coefficients of quadratic equation for all compounds were found between 0.988 to 0.999, and the accuracy for the sample of quality control were found in the range of 95%~105%.

Key words: trace sulfur compounds; air preconcentrations; environment air; gas chromatography; flame photometric detector

恶臭污染物是指一切刺激嗅觉器官引起人们不愉快及损害生活环境的气体物质^[1]。硫化物是最典型的恶臭物质, 我国《恶臭污染物控制标准》中的 8 种受控物质中有 5 种为硫化物。硫化物的来源广泛, 大部分的生活和生产污染源中都包含硫化物。这类物质嗅觉阈值低, 具有明显的气味, 且反应活性高, 吸附能力强^[2]。

对于空气中硫化物的测定目前多采用罐采样—低温冷阱浓缩—气相色谱/质谱法或气相色谱/FPD 进行分析。丹尼尔·B^[3]采用大气预浓缩仪—GC—MS 联用技术测定了空气中的挥发性硫化物, 检出限可达到 ppb 级, 平均回收率在 83%~98% 之间, 取得了较好的测定效果。李松等^[4]采用固相微萃取技术和 PFPD 检测器建立了 6 种含硫化合物的检测方法, 仪器的最低检出限可达 2.0 pg, 方法回收率在 89%~102% 范围内, 相对标准偏差在 1.3%~3.1% 之间。然而, 目前文献中所测定的目

作者简介: 沈秀娥, (1982—), 女, 吉林人, 博士研究生, 研究方向: 环境科学; Email: shenxiue@foxmail.com; 通信地址: 北京市海淀区车公庄西路 14 号北京市环境保护监测中心 B517, 100048; 联系电话: 010-68459232, 15210388066

标组分中并未完全包含国家标准 (GB14554—93) 所控制的 5 种含硫化合物, 因此, 本文以国家标准^[5]为方法依据, 建立了 Summa 罐—大气预浓缩仪—GC—FPD 同时测定 7 种含硫化合物的检测方法。

1 实验方法

1.1 仪器和设备

美国安捷伦 (Agilent) 公司 7890A 气相色谱仪, 配有 FPD 检测器; 美国 Nutech 8900DS 大气预浓缩仪, 用于浓缩气体样品中的含硫化合物并注入气相色谱系统; 美国 Entech 3100A 动态稀释仪和 Entech 4600 动态稀释仪, 用于 Summa 罐的清洗和标准气体的配制。不锈钢 Summa 罐, 内壁进行硅烷化处理, 用于标气的配制和样品的采集。

1.2 试剂

标准气体: 7 种含硫有机化合物混合标准 (硫化氢为 50 ppm, 其余组分为 10 ppm, 采用氮气为平衡气), 详见表 1。

表1 目标组分的主要化学性质和标气浓度

化合物	分子式	分子量	沸点	标气浓度	质量浓度
		g/mol	°C	ppm/v	mg/m ³
硫化氢	H ₂ S	34.1	-60.7	44.9	68.3
甲硫醇	CH ₃ SH	48.1	7.6	9.9	21.3
乙硫醇	CH ₃ SCH ₃	62.1	36.2	10.0	27.7
甲硫醚	CH ₃ CH ₂ SH	62.1	37.5	10.0	27.7
二硫化碳	CS ₂	76.1	46.2	10.1	34.3
乙硫醚	CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₃	90.2	92.0	10.1	40.7
二甲二硫	CH ₃ SSCH ₃	94.2	116.0	10.1	42.5

1.3 色谱条件

色谱柱为 Agilent123-1035: DB-1 (30 m×320 μm×5 μm)。初始温度 50 °C, 保持 4 min; 以 20 °C/min 的速度升温至 120 °C, 保持 4 min; 以 25 °C/min 的速度升温至 220 °C, 保持 4 min。柱流速 1.2 mL/min, 检测器温度为 220 °C, 燃烧气氢气为 50 mL/min, 助燃气空气为 60 mL/min。

1.4 预浓缩仪参数条件

经过条件优化实验后, 最终确定的预浓缩仪的参数设定见表 2。

表2 预浓缩仪参数设定

温度设定					
事件	Trap1	Trap 2	Focuser	恒温部件	
捕集	-150	-30	-180	多位阀	80
预加热	0	—	—	GC 转移管路	100
解吸	10	150	>60	样品转移管路	100
加热反吹	180	180	—		
流量和体积			事件时间		
介质	吹扫时间 (s)	流 速 (mL/min)	体积(mL)	Trap1 解吸	
标气	10	100	50~500	GC 进样	240s
样品	10	100	50~400	Trap2 加热反吹	180s
冷井 1 解吸	240	10	40	温度平衡时间	240s
冲洗	30	60	30	GC 等待时间	10s
吹扫	30	60	30		8min

1.5 标准曲线的建立

本方法采用外标法对仪器进行校准。利用外标气体中目标物种的浓度与响应的关系，建立工作曲线，用于未知样品目标化合物的定性和定量分析。目前商品化的标准气体为 ppm 量级，在实际使用时采用 Entech 4600 型动态稀释仪，将标准气体稀释至 10ppb。通过预浓缩仪改变进样体积分别为 50mL、100 mL、200 mL、300 mL、400mL、500mL，采用仪器分析软件中二次曲线方程对得到的峰面积和绝对含量进行回归，得到标准曲线方程。

2 结果与讨论

2.1 GC/FPD 仪器的基线和空白

火焰光度检测器(flame photometric detector, FPD)是气相色谱仪用的一种对含磷、含硫化合物有高选择型、高灵敏度的检测器。此类检测器的灵敏度可达几十到几百库仑/克，最小检测量可达 10^{-11} 克。同时，这种检测器对有机硫的响应值与碳氢化合物的响应值之比可达 104，因此可排除大量溶剂峰及烃类的干扰，非常有利于痕量硫的分析。由于 FPD 检测器具备上述的高灵敏性和高选择性，使得其对系统的要求很高，即整个系统中不能含有任何含硫的基体物质，仪器点火后的基线值则反应了整个测定系统的背景值，基线越低，说明系统背景值越低，仪器的灵敏度就越高。本实验室经过大量改造和试验，最终将仪器基线从最初安装时的 800 左右，降至现在的 60 左右。

实验室空白的测定以高纯氮气作为样品进样分析，以检查仪器系统内部是否吸附或是污染状况。空白分析表明整个测定系统是非常干净的，如图 1 所示。

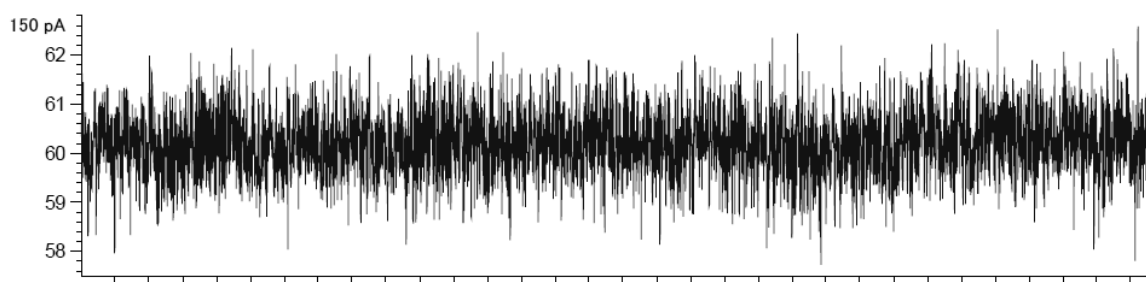


图 1 仪器空白

2.1 标准样品谱图

给定色谱条件下，7 种含硫化合物按照沸点顺序出峰，如图 2 所示。

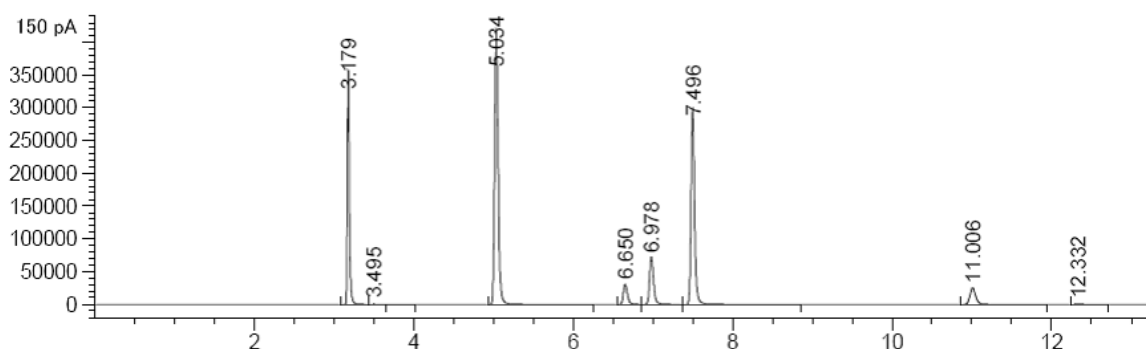


图 2 硫化物的色谱图

2.2 方法检出限

参照国家标准 GB/T14678—93，仪器的检出限是以基线噪音的 5 倍计算的，可以得到 7 种化合物的检出限在 0.007 ng 和 0.242 ng 之间，当进样体积为 400 mL 时，计算的方法检出限在 $7.16 \times 10^{-5} \text{ mg/m}^3$ 和 $2.42 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ 之间，以最低检出限的 4 倍作为测定下限，7 种化合物的检出限结果分别列于表 3 中，同时表中给出了 GB/T14678—93 方法的仪器检出限，可以看出，本方法 7 种化合物的检出限要低于国标一个数量级以上，完全可以满足控制标准中的限值要求。同时也要低于徐能斌等^[6]文献中的

结果。

表3 仪器检出限和方法测定下限

化合物	仪器检出限		方法测定下限		14544—93
	检出限(ng)	最低检出浓度 (400 mL) (mg/m ³)	测定下限 (ng)	测定下限浓度 (400mL) (mg/m ³)	厂界一级标 准限值 (mg/m ³)
硫化氢	0.171	4.3×10 ⁻⁴	0.686	1.71×10 ⁻³	0.03
甲硫醇	0.007	1.8×10 ⁻⁵	0.029	7.16×10 ⁻⁵	0.004
乙硫醇	0.242	6.0×10 ⁻⁴	0.967	2.42×10 ⁻³	
甲硫醚	0.023	5.7×10 ⁻⁵	0.090	2.26×10 ⁻⁴	0.03
二硫化碳	0.008	2.0×10 ⁻⁵	0.032	8.09×10 ⁻⁵	2.0
乙硫醚	0.108	2.7×10 ⁻⁴	0.430	1.08×10 ⁻³	
二甲二硫	0.217	5.4×10 ⁻⁴	0.867	2.17×10 ⁻³	0.03
GB/T14678	0.2-1.0	0.2×10 ⁻³ -1.0×10 ⁻³		5 倍基线噪音 进样量 1L	

2.3 方法的精密度

精密度是描述同样的测定或反复测定数据之间的差异程度。可重复测定7次（或者大于7次）同一浓度的标气，计算分析结果的相对标准偏差来得到方法的精密度。本方法选取低浓度点和高浓度点两个样品，重复进样7次，得到了7种含硫化合物的相对标准偏差（RSD%），一般要求对于挥发性的有机物测量精度应在20%以内。结果列于表4中。标准样品中只有硫化氢一种组分的RSD超过10%，最高为18.33%，但也都在20%以内，符合挥发性有机物的分析要求。其他的组分基本都在6%以内，体现出本方法具有非常好的平行性。

表4 目标组分的相对标准偏差

化合物	浓度级别	平均值	标准偏差	相对标准偏差%
硫化氢	低	28 073	5 145	18.33
	高	198 409	21 570	10.87
甲硫醇	低	206 736	8 021	3.88
	高	509 765	11 650	2.29
乙硫醇	低	8 612	492	5.71
	高	33 999	2 194	6.45
甲硫醚	低	87 513	1 385	1.58
	高	147 897	2 269	1.53
二硫化碳	低	327 033	4 243	1.30
	高	530 069	8 687	1.64
乙硫醚	低	38 993	676	1.73
	高	68 293	2 209	3.23
二甲二硫	低	8 782	162	1.85
	高	9 861	407	4.13

2.4 工作曲线及准确度

标准曲线的建立方法有两种。第一种是固定进样体积，通过配制不同浓度的标气来建立曲线，第二种是配制某一浓度的标气，通过改变进样体积来建立曲线。通过实验对比发现，第一种方法建立的曲线的相关系数较差，只有硫醚类和二硫化碳的相关系数达到0.99以上，其余化合物的相关系

数较低。这可能是由于其他种类的硫化物的稳定性差，配制低浓度标气时，容易发生变化。采用不同进样体积建立曲线时，浓度选择 2 ppb 和 10 ppb 的标气，可分别建立低浓度和高浓度两条校准曲线，满足不同浓度的样品测定。进样体积分别为 50 mL, 100 mL, 200 mL, 300 mL, 400 mL 和 500 mL。FPD 对硫的响应为非线性响应，在 7890 数据处理软件中可以选用二次曲线直接将化合物的面积和浓度数值建立回归方程，通过外标法定量。

表 5 中列出了高浓度曲线的二次曲线方程和相关系数。从化合物的相关系数可以看出，除了硫化氢的相关系数没达到 0.99 以上外，其余化合物的相关系数都在 0.99 以上，说明二次曲线的拟合效果很好。

表 5 二次曲线方程的拟合结果

化合物	保留时间 min	$y=ax^2+bx+c$			R^2
		a	b	c	
硫化氢	3.18	310.1	2 284.4	-6 498.3	0.988
甲硫醇	5.03	28 896.6	58 366.8	-84 169.6	0.993
乙硫醇	6.65	1 315.6	665.7	-2 413.5	0.998
甲硫醚	6.98	4 968.8	-866.8	-21.66	0.999
二硫化碳	7.50	11 941.9	-1172.6	-5 193.9	1
乙硫醚	11.01	1 107.4	-174.1	-999.7	1
二甲二硫	12.33	146.3	-460.7	1 169.3	0.995

在国标 GB/T14678—93 中，采用峰高的对数和浓度的对数来建立线性回归方程。采用此方法对数据进行处理后，建立的线性回归方程列于表 6 中。7 种化合物的相关系数 R^2 都在 0.99 以上，尤其是硫化氢的相关系数为 0.998，要好于二次曲线的拟合结果。

表 6 线性方程的拟合结果

化合物	保留时间	$y=ax+b$		R^2
		a	b	
硫化氢	3.18	2.39	5.96	0.998
甲硫醇	5.03	2.09	10.14	0.998
乙硫醇	6.65	2.14	6.79	0.999
甲硫醚	6.98	1.90	8.64	0.999
二硫化碳	7.50	1.89	9.56	0.998
乙硫醚	11.01	1.90	7.18	0.998
二甲二硫	12.33	1.69	5.67	0.995

运用得到的两种方程分别对标准浓度样品的浓度进行回算，结果列于表 7 中。线性方程对于 7 种化合物在整个浓度范围内的数据计算结果都很好。从每种化合物的 5 个浓度的准确度平均值来看，线性方程的计算结果要好于二次曲线的计算结果，尤其是对低浓度点，要比二次曲线的计算结果好得多。因此，在二次曲线计算结果偏差较大的情况下，尤其是对于低浓度样品的测试和硫化氢的测试，可以考虑采用手动处理方式，建立线性方程，得到更为准确的结果。

表 7 线性方程和二次曲线的计算准确度比较

化合物	标准浓度 ng	线性方程计算值 ng	准确度%	二次曲线计算值 ng	准确度%
硫化氢	3.42	3.53	103.2	7.02	205.4
	6.83	6.66	97.5	8.78	128.5
	13.66	13.07	95.7	13.59	99.5
	20.49	20.43	99.7	19.97	97.4
	27.32	28.45	104.1	27.52	100.7
准确度均值			100.1		126.3
甲硫醇	1.07	1.11	104.1	1.59	149.2
	2.13	2.05	96.3	2.43	114.1
	4.26	4.07	95.6	4.22	99.0
	6.39	6.41	100.4	6.32	98.9
	8.52	8.87	104.1	8.55	100.3
准确度均值			100.1		112.3
乙硫醇	1.38	1.43	103.3	1.77	128.3
	2.77	2.65	96.0	2.88	104.1
	5.53	5.40	97.6	5.42	98.1
	8.30	8.42	101.5	8.33	100.4
	11.06	11.20	101.3	11.06	100.0
准确度均值			99.9		106.2
甲硫醚	1.39	1.43	103.4	1.54	111.0
	2.77	2.67	96.3	2.82	101.7
	5.55	5.39	97.1	5.49	98.9
	8.32	8.40	101.0	8.34	100.2
	11.09	11.37	102.4	11.09	100.0
准确度均值			100.0		102.4
二硫化碳	1.72	1.78	103.9	2.07	120.8
	3.43	3.31	96.4	3.70	107.8
	6.87	6.57	95.7	6.82	99.3
	10.30	10.31	100.1	10.22	99.2
	13.73	14.29	104.1	13.76	100.2
准确度均值			100.1		105.5
乙硫醚	2.03	2.13	104.6	2.38	117.1
	4.07	3.86	94.9	4.19	103.0
	8.13	7.85	96.5	8.04	98.9
	12.20	12.33	101.1	12.20	100.0
	16.26	16.80	103.3	16.27	100.0
准确度均值			100.1		103.8
二甲二硫	2.12	2.26	106.5	2.44	114.7
	4.25	3.96	93.1	4.36	102.7
	8.49	8.09	95.2	8.46	99.6
	12.74	12.80	100.4	12.70	99.7
	16.99	17.91	105.4	17.01	100.1
准确度均值			100.1		103.3

3 结论

本文依据国标建立了大气预浓缩仪—GC—FPD 方法同时测定 7 种含硫有机化合物的方法。方法

的检出限低, 7 种含硫化合物的检出限范围在 $0.007\sim 0.242\text{ ng}$, 当进样体积为 400 mL 时, 计算的方法检出限在 $7.16\times 10^{-5}\text{ mg/m}^3\sim 2.42\times 10^{-3}\text{ mg/m}^3$ 之间。基本上比国标方法低一个数量级。方法的精密度除硫化氢外都在 6% 以内, 精密度好, 硫化氢的精密度在 20% 以内, 符合挥发性有机化合物的测定要求。本方法的主要优点是检出限低, 无二氧化碳和其他化合物的干扰, 非常适合环境空气中痕量含硫化合物的测定, 对于污染源样品可以不经大气预浓缩仪直接进样测定。

参考文献

- [1] GB14554—93. 恶臭污染物排放标准[S]. 中华人民共和国标准.
- [2] 包景岭,等. 恶臭环境管理与污染控制[M]. 北京: 中国环境科学出版社,2009.
- [3] 石磊. 恶臭污染测试与控制技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社,2004.
- [4] 李松,尹辉,黎国兰,等. 气相色谱法测定污染空气中恶臭硫化物[J]. 理化检验-化学分册. 2007,43(7):582-584.
- [5] GB/T14678-93. 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]. 中华人民共和国标准.
- [6] 徐能斌,朱丽波,应红梅,等. 环境空气中痕量挥发性有机硫监测分析方法研究[J].中国环境监测,2004,20(2):30-32.