

毛细管低温吸附气相色谱法同时测定空气中痕量甲硫醇和硫化氢

安裕敏¹, 王兴宁², 张明时², 曹桂红²

(1. 贵州省环境科学研究设计院, 贵州 贵阳 550002;

2 贵州师范大学, 贵州省山地环境重点实验室, 贵州 贵阳 550001)

摘要:建立了毛细管低温吸附气相色谱同时测定空气中痕量甲硫醇和硫化氢的方法,介绍了冷冻吸附装置的制备方法和样品冷凝吸附流程。甲硫醇和硫化氢分别在 0.467 ng~5.16 ng 和 0.327 ng~3.60 ng 范围内线性良好,当进样体积为 1 L 时,检出限为 0.205 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 0.213 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,空白加标平均回收率为 88.6% 和 90.2%,RSD 为 6.0% 和 6.5%。

关键词:甲硫醇;硫化氢;毛细管;低温吸附;气相色谱法;空气

中图分类号:O657.7⁺1

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2008)03-0035-03

Determination of Trace Methyl Mercaptan and Hydrogen Sulfide by Capillary Cryogenic Adsorption Gas Chromatography

AN Yu-min¹, WANG Xing-ning², ZHANG Ming-shi², CAO Gui-hong²

(1. Guizhou Institute of Environmental Science and Designing, Guiyang, Guizhou 550002, China;

2 Laboratory for Mountainous Environment, Guizhou Normal University, Guiyang, Guizhou 550001, China)

Abstract: The method of a low-temperature adsorption capillary GC was established for determination of trace methyl mercaptan and hydrogen sulfide in the air. The sample preparation method of frozen adsorption devices and condensate absorption process were described. The good linearities were achieved in methyl mercaptan at 0.467 ng~5.16 ng and in hydrogen sulfide at 0.327 ng~3.60 ng. The detection limit of methyl mercaptan was 0.205 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, and detection limit of hydrogen sulfide was 0.213 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for 1 L sample. The average blank recoveries were 88.6% and 90.2%, RSD were 6.0% and 6.5% respectively.

Key words: Methyl mercaptan; Hydrogen sulfide; Capillary; Cryogenic adsorption; Gas chromatography; Air

甲硫醇和硫化氢属于典型的恶臭物质,嗅阈值非常低。大气中硫化物的存在是一类不可忽视的工业污染物,直接危害人体健康,对植物也会造成毒害^[1]。空气中的痕量硫化物已成为环境污染监测与评价的重要指标,其在空气中的浓度低,易吸附,化学稳定性差,无法直接测定^[2],必须经过低温冷冻富集。今采用毛细管液氮冷冻富集、气相色谱法^[3-6]同时测定空气中痕量甲硫醇和硫化氢,操作简单快速,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

GC-16A 型气相色谱仪,配火焰光度检测器(硫滤光片,394 nm)与六通阀,日本岛津公司;弹性石英毛细管空柱(3 m \times 0.53 mm),河北永年锐丰色谱器材有限公司;TCEP 玻璃填充柱(长 2 m,孔径 4 mm),实验室自制;微型真空泵;聚四氟乙烯采气袋。

收稿日期:2007-10-09;修订日期:2008-02-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20367002)

作者简介:安裕敏(1953—),女,贵州贵阳人,高级工程师,学士,从事环境分析化学研究。

甲硫醇标准气体 (93.9 mg/m^3), 北京氦普北分气体工业有限公司; 硫化氢标准气体 (65.4 mg/m^3), 实验室自制, 经碘量法^[3]标定。

1.2 色谱分析条件

柱温 80°C ; 气化室温度 100°C ; FPD 检测器温度 200°C ; 载气高纯氮气流量 40 mL/min ; 空气流量 70 mL/min ; 氢气流量 80 mL/min 。

1.3 试验方法

1.3.1 标准气体配制

在 100 mL 注射针筒内注入高纯氮气, 用微量注射器分别准确移取一定体积的甲硫醇和硫化氢标准气体注入其中, 平衡后定容, 甲硫醇和硫化氢质量浓度分别为 0.939 mg/m^3 和 0.654 mg/m^3 。

1.3.2 冷冻吸附装置制备

自制冷冻管为弹性石英毛细管空柱, 使用前通载气于 200°C 老化 1 h 。将毛细管中部缠绕两圈, 形成直径 5 cm 的 O 型圈, 作为液氮冷冻管, 用细铜丝固定。将毛细管两端接到六通阀上取代原有的定量环, 用接口螺帽与聚四氟乙烯垫密封, 检查至不漏气为止。

1.3.3 样品冷凝吸附

将安装在气相色谱仪上的六通阀与毛细管连通后, 悬挂在液氮罐口上方。冷凝吸附时, 六通阀为装样状态。先将毛细管插入液氮罐预冷 1 min , 再使气体样品在真空泵作用下以约 10 mL/min 的流量通过毛细管, 含甲硫醇和硫化氢的气体在低温作用下, 保留在 O 型毛细管内, 其余气体则通过真空泵排出。为防止甲硫醇和硫化氢吸附, 尽量采用聚四氟乙烯管路, 不锈钢管路可用 0.02 mol/L 磷酸-丙酮混合液 (体积比为 $1:1$) 预处理后于 200°C 烘干。进样完毕, 以同样方式注入 100 mL 高纯氮气, 减少管路对甲硫醇和硫化氢的吸附。毛细管液氮冷冻分析流程见图 1, 当六通阀为装样状态时, 气体流程顺序为 2、3、4、1; 当六通阀为进样状态时, 气体流程顺序为 6、3、4、5。

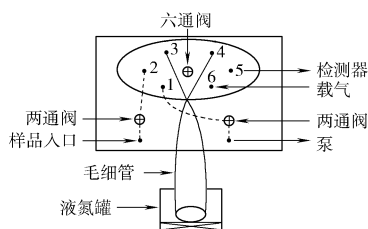


图 1 毛细管液氮冷冻分析流程

1.3.4 样品解析与测定

进样完毕, 立即将毛细管从液氮罐中取出, 打开六通阀, 成为进样状态, 甲硫醇和硫化氢气体于室温解析并随载气进入气相色谱仪测定。甲硫醇和硫化氢标准色谱峰见图 2。

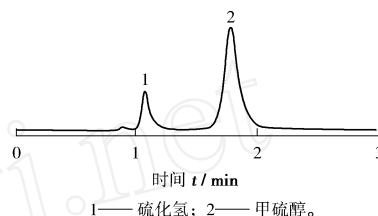


图 2 甲硫醇和硫化氢标准色谱峰

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

取 6 个 100 mL 注射器, 按标准气体步骤配制标准系列, 甲硫醇质量浓度分别为 0.939 mg/m^3 、 2.82 mg/m^3 、 4.70 mg/m^3 、 6.57 mg/m^3 、 8.45 mg/m^3 、 10.3 mg/m^3 ; 硫化氢质量浓度分别为 0.654 mg/m^3 、 1.96 mg/m^3 、 3.27 mg/m^3 、 4.58 mg/m^3 、 5.89 mg/m^3 、 7.19 mg/m^3 。按试验步骤进样, 由六通阀进样口将 0.5 mL 标准气体注入浓缩管, 每个标气重复测定 3 次。由于火焰光度检测器对硫的响应非线性, 不能以峰面积定量^[3], 因而以峰高 h 的对数对质量浓度的对数作线性回归。甲硫醇线性范围为 $0.467 \text{ ng} \sim 5.16 \text{ ng}$, 回归方程为 $\lg h = 1.027 \lg c + 3.458$, 相关系数 $r = 0.991$; 硫化氢线性范围为 $0.327 \text{ ng} \sim 3.60 \text{ ng}$, 回归方程为 $\lg h = 1.097 \lg c + 3.339$, 相关系数 $r = 0.998$ 。

2.2 方法检出限

将信噪比为 3 倍时的硫化物检出质量定义为检出限。试验测得甲硫醇和硫化氢的最低检出质量分别为 0.205 ng 和 0.213 ng , 当进样体积为 1 L 时, 检出限分别为 $0.205 \mu\text{g/m}^3$ 和 $0.213 \mu\text{g/m}^3$ 。

2.3 精密度试验

按试验方法重复测定 0.939 mg/m^3 甲硫醇和 0.654 mg/m^3 硫化氢标准气体 6 次, RSD 分别为 8.2% 和 9.0% 。

2.4 加标回收试验

用微量注射器分别准确移取 1 mL 甲硫醇和硫化氢标准气体, 注入装有 1 L 高纯氮气的聚四氟乙

烯采气袋中,平衡后按试验方法重复测定 6 次,作 空白加标回收试验,结果见表 1。

表 1 空白加标回收试验结果

| 化合物 | 甲硫醇 | | | | | | 硫化氢 | | | | | |
|------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 加标量 <i>m</i> /ng | 0.939 | 0.939 | 0.939 | 0.939 | 0.939 | 0.939 | 0.654 | 0.654 | 0.654 | 0.654 | 0.654 |
| 测定量 <i>m</i> /ng | 0.876 | 0.881 | 0.753 | 0.856 | 0.799 | 0.825 | 0.633 | 0.558 | 0.569 | 0.555 | 0.581 | 0.643 |
| 回收率 /% | 93.3 | 93.8 | 80.2 | 91.2 | 85.1 | 87.9 | 96.8 | 85.3 | 87.0 | 84.9 | 88.8 | 98.3 |
| 平均回收率 /% | 88.6 | | | | | | 90.2 | | | | | |
| RSD /% | 6.0 | | | | | | 6.5 | | | | | |

2.5 实际样品测定

对贵州省毕节县某将建火电厂进行甲硫醇和硫化氢气体环境背景值调查。采样步骤为:将 1 L 聚四氟乙烯袋用高纯氮气清洗多次,使用气枪将环境空气采集到袋中,采满后将密封阀顺时针拧紧。实验室分析时,用聚四氟乙烯管将采样袋密封阀的气体出口接到六通阀样品入口处,按试验方法测定,结果均未检出,表明该地区未受到甲硫醇和硫化氢污染。

3 结论

(1)为防止管路对硫化物的吸附,进样完毕用 100 mL 高纯氮气洗脱,确保测定结果的准确性。

(2)进样流量对测定结果影响较大,流量太大会使部分硫化物未及冷冻就被真空泵抽走,流量太小增加了管路对硫化物的吸附率。该试验确定进

样流量为 10 mL/min,硫化物的回收率符合要求。

[参考文献]

[1] 李新华,刘景双,贾益群,等. 低温吸附、热解吸气相色谱法测定痕量气体硫化氢 [J]. 分析测试学报, 2006, 25 (3): 68 - 70.
 [2] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 453, 512.
 [3] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB/T 14678 - 93 空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲基硫的测定 气相色谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
 [4] 中国预防医学中心卫生研究所. 大气污染监测方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 187 - 189.
 [5] 牟玉静, 吴海, 宋文质, 等. 大气中还原态硫化物的测定 [J]. 环境化学, 2003, 22 (1): 32 - 37.
 [6] 周志, 史宝成. 废气中二氧化硫和硫化氢的气相色谱分析 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17 (4): 29 - 30.

(上接第 27 页)

Cd 的质量浓度居各断面之首, 上升也最为明显 ($p < 0.01$)。花垣河河水中 Mn、Cd、Pb、Cu 和 Zn 平均质量浓度与 MnSO₄ 废渣浸出液中相应元素平均质量浓度的相关系数 $r = 0.957$, 二者之间为显著正相关。

(3)MnSO₄ 废渣的浸出液均呈酸性, 这是 Mn 渣本身为微酸性的结果^[7]。另有研究表明, 酸性环境更有利于 Mn 渣中各种金属离子的释放^[8]。因此, 在常年降酸雨的花垣县, 堆积在河岸周围的大量 MnSO₄ 废渣可能是造成花垣河污染的主要因素, 应重视对花垣河重金属污染研究和 MnSO₄ 废渣的科学处理。

[参考文献]

[1] 沈敏, 于红霞, 邓西海. 长江下游沉积物中重金属污染现状与特征 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18 (5): 15 - 18.

[2] 牛红义, 吴群河, 陈新庚. 珠江 (广州河段) 表层沉积物中的重金属污染调查与评价 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19 (2): 23 - 25.
 [3] POWER M, ATIR LL M J, THOMAS R M. Heavy metal concentration trends in the thames estuary [J]. Wat Res, 1999, 33 (7): 1672 - 1680.
 [4] OVERESCH M, RNKLEBE J, BROLL G, et al Metals and arsenic in soils and corresponding vegetation at central elbe river floodplains (Germany) [J]. Environmental Pollution, 2007, 145: 800 - 812.
 [5] 胡南, 周军媚, 刘运莲, 等. 硫酸锰废渣的浸出毒性及无害化处理的研究 [J]. 中国环境监测, 2007, 23 (2): 49 - 51.
 [6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
 [7] 徐东慧, 陈志宾, 蔡固平. 硫酸锰废渣的特性及综合利用研究 [J]. 湖南有色金属, 2005, 21 (2): 32 - 35.
 [8] 张汉波, 段昌群, 胡斌, 等. 不同年代废弃的铅锌矿渣堆中重金属的动态变化 [J]. 农业环境科学学报, 2003, 22 (1): 67 - 69.