

气相色谱 / 质谱联用法测定环境空气中恶臭类硫化物

戴军升

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要: 采用冷阱预浓缩 - 气相色谱 / 质谱联用法测定环境空气中硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳、二甲二硫、噻吩等 6 种硫化物, 讨论了采样容器材质的影响。方法线性良好, 6 种硫化物的检出限为 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 混合标准气平行测定的 $\text{RSD} \leq 8\%$, 加标回收率为 $93.5\% \sim 97.3\%$ 。

关键词: 硫化物; 气相色谱 / 质谱联用法; 环境空气

中图分类号: O657.7⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)05-0042-03

Determination of Sulfur Compounds in Ambient Air by GC/MS

DAI Jun-sheng

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract Sulfureted hydrogen, methanethiol, dimethyl sulfide, carbon disulfide, dimethyl disulfide and thiophene in ambient air were determined by GC/MS with a trap concentrator. The influence of materials about sampling containers was discussed. Results showed good linearity of method was obtained. Detection limits of 6 kinds of sulfides were between $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. RSD of parallel samples of mixed standard gases was $\leq 8\%$. Spiked recoveries of samples were between 93.5% and 97.3% .

Key words Sulfide; GC/MS; Ambient air

硫在自然界中有各种有机、无机结合形态, 其中无机含硫气体有二氧化硫和硫化氢, 有机含硫气体一般为硫的还原性化合物, 如甲硫醚 (DMS)、二甲基二硫 (DMDS)、甲硫醇 (MSH)、二硫化碳 (CS_2) 等。这类气体会对大气环境质量造成一定影响, 很多属于国家标准^[1]控制的恶臭污染物。大多数有机硫气态寿命较短, 极性高, 活性高, 易氧化, 富集难度较高。目前, 环境空气中痕量挥发性有机硫常用气相色谱^[2]或质谱^[3-4]检测。今用 6 L 硅烷化真空采样罐采集空气, 冷阱预浓缩 - 气相色谱 / 质谱联用 (GC/MS) 系统检测硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳、二甲二硫、噻吩等 6 种硫化物, 获得了满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

安捷伦 5890 GC / 5971 network MSD 气相色谱 / 质谱联用仪, 美国安捷伦公司; ENTECH 7100 型预

冷浓缩仪; ENTECH 7016CA 型自动进样器; ENTECH 3100 型苏玛罐清洗系统; ENTECH 4100 型标准气体稀释仪; 6 L 采样苏玛罐 (硅烷化、抛光); 1 L Tedlar 袋。

硫化氢 ($9.50 \text{ mg}/\text{m}^3$)、甲硫醇 ($4.92 \text{ mg}/\text{m}^3$)、甲硫醚 ($5.03 \text{ mg}/\text{m}^3$)、二硫化碳 ($5.09 \text{ mg}/\text{m}^3$)、二甲二硫 ($5.15 \text{ mg}/\text{m}^3$)、噻吩 ($5.10 \text{ mg}/\text{m}^3$) 混合标准气, 大连大特气体有限公司。

1.2 标准气稀释

用 ENTECH 4100 型标准气体稀释仪动态稀释 6 种硫化物混合标准气, 以高纯氮为零气体, 配制混合标准气系列, 进样 400 mL, 每个质量浓度点重复 3 次, 以外标法建立标准曲线。

1.3 仪器工作条件

1.3.1 预冷浓缩仪

收稿日期: 2010-04-08 修订日期: 2010-07-02

作者简介: 戴军升 (1976-), 男, 上海人, 工程师, 本科, 从事气质谱联用分析工作。

预冷浓缩仪三级冷阱的仪器参数参照美国 EPA TO-15 方法^[5]。进样体积 400 mL, 样品气体经过前两级冷阱吸附捕集和脱附后, 去除 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O 等干扰物, 只留下待测化合物, 在第三级冷阱冷聚焦后瞬时加温, 进入色谱。

预浓缩进样条件: ①一级冷阱, 捕集管温度 -160 °C, 解析温度 10 °C, 烘烤温度 150 °C, 烘烤 10 min; ②二级冷阱, 捕集管温度 -30 °C, 解析温度 180 °C, 烘烤温度 190 °C, 烘烤 10 min; ③三级冷阱, 捕集管温度 -160 °C, 解析温度 80 °C, 烘烤温度 70 °C, 烘烤 3 min。

1.3.2 GC/MS 仪

载气为氦气 (99.999%); 进样口温度 100 °C; 分流进样, 分流比 20:1; DB-1 色谱柱 (60 m × 0.32 mm × 1.0 μm); 柱温: 初始温度 -45 °C, 保持 3 min, 以 7.5 °C/min 升至 180 °C, 保持 3 min; 柱流量 1.0 mL/min; 界面传输线温度 250 °C; 质谱扫描范围 30 a~300 a; 四级杆温度 150 °C; 离子源类型 EI 离子源温度 230 °C。

1.4 采样容器清洗与样品采集

苏玛罐在采样前均需通过专用的清罐仪清洗。对苏玛罐用专用加热套加热, 通入高纯氮, 再抽真

空, 反复多次, 直至经 MS 分析无杂质。

将苏玛罐在实验室抽成真空 (250 Pa 以下), 到采样现场, 打开阀门瞬时将空气抽入罐中, 也可在苏玛罐上安装限流阀, 采集某时段内的环境空气样品。

2 结果与讨论

2.1 采样容器的选择

硫化物易于被采样容器内表面吸附和氧化, 因而需选用内壁吸附性小的采样器材质。采用内壁经硅烷化的苏玛罐 (A)、内壁经抛光的苏玛罐 (B)、Tedlar 袋 (C) 3 种容器, 对硫化氢 ($47.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、甲硫醇 ($24.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、甲硫醚 ($25.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、二硫化碳 ($25.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、二甲二硫 ($25.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、噻吩 ($25.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 混合标准气分别作保存率试验, 以现配检测值为基准, 保存一段时间后的检测值相对基准值的百分比为保存率, 结果见表 1。试验表明, 内壁经硅烷化的苏玛罐 (A) 在 72 h 内对硫化物的保存效果良好, 96 h 内的数据亦可接受, 内壁经抛光的苏玛罐 (B) 次之, 而 Tedlar 袋的保存效果较差, 不建议使用。

表 1 混合标准气在各采样容器中的保存率

Table 1 Recovery rate of mixed standard gases in each sampling containers

| 化合物 | 24 h | | | 48 h | | | 72 h | | | 96 h | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| 硫化氢 | 96.4 | 95.9 | 73.4 | 92.3 | 93.3 | 63.4 | 92.1 | 83.8 | 49.9 | 84.4 | 72.2 | 29.6 |
| 甲硫醇 | 93.1 | 92.2 | 67.3 | 89.6 | 85.2 | 56.3 | 80.3 | 71.5 | 43.1 | 73.9 | 64.3 | 23.9 |
| 甲硫醚 | 95.9 | 96.0 | 80.1 | 91.0 | 90.2 | 69.1 | 86.6 | 80.6 | 52.2 | 82.3 | 73.5 | 34.2 |
| 二硫化碳 | 97.7 | 97.5 | 81.3 | 95.4 | 94.3 | 74.1 | 94.1 | 85.2 | 50.3 | 90.3 | 80.3 | 41.4 |
| 二甲二硫 | 96.6 | 95.7 | 79.8 | 93.3 | 89.3 | 67.9 | 90.2 | 83.4 | 50.1 | 83.4 | 73.4 | 36.7 |
| 噻吩 | 95.7 | 94.3 | 82.4 | 92.7 | 86.0 | 65.1 | 87.7 | 73.9 | 49.9 | 79.9 | 70.6 | 30.6 |

2.2 质谱扫描方式的选择

用全扫描方式 (SCAN) 和选择离子方式 (SM), 对硫化氢 ($47.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、甲硫醇 ($24.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、甲硫醚 ($25.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、二硫化碳 ($25.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、二甲二硫 ($25.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、噻吩 ($25.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 混合标准气分别作对比试验, 结果表明 SM 方式比 SCAN 方式灵敏度高 6~10 倍。对于实际样品, SCAN 方式已经能满足分析要求, 若需检测更低浓度, 则可采用 SCAN 和 SM 相结合的方式, 用 SCAN 方式初步分析, 再用 SM 方式提高灵敏度。

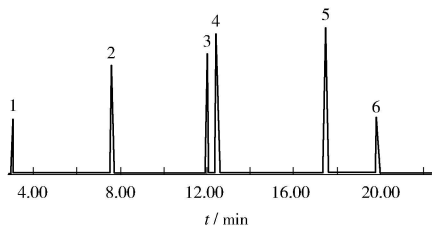
2.3 硫化物的总离子流图

在上述条件下分析 6 种硫化物混合标准气, 各化合物分离良好, 总离子流见图 1。

采集某化工区实际样品, 在上述条件下分析, 检出了较高的甲硫醇, 与实际工况相符, 总离子流见图 2。

2.4 标准曲线与方法检出限

在上述条件下分析 6 种硫化物混合标准气系列, 以峰面积为纵坐标、质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 回归方程与相关系数见表 2。



1—硫化氢; 2—甲硫醇; 3—甲硫醚; 4—二硫化碳;
5—噻吩; 6—二甲二硫。

图 1 标准总离子流

Fig 1 Total ion chromatogram of standard solution

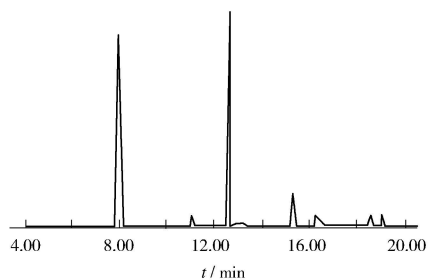


图 2 样品总离子流

Fig 2 Total ion chromatogram of samples

表 2 标准曲线与方法检出限

Table 2 Standard curves and detection limits of method

| 化合物 | 线性范围 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ | 保留时间 t/min | 检出限 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ | 回归方程 | 相关系数 R^2 |
|------|---|---------------------|--|---|------------|
| 硫化氢 | 5.00~142 | 3.06 | 5.0 | $y = 1.57 \times 10^5 x - 2.12 \times 10^5$ | 0.996 |
| 甲硫醇 | 2.00~73.5 | 7.57 | 2.0 | $y = 8.65 \times 10^5 x - 4.61 \times 10^5$ | 0.998 |
| 甲硫醚 | 3.00~75.0 | 12.01 | 3.0 | $y = 8.56 \times 10^5 x + 4.77 \times 10^5$ | 0.999 |
| 二硫化碳 | 5.00~76.5 | 12.45 | 5.0 | $y = 3.24 \times 10^6 x + 1.17 \times 10^6$ | 0.998 |
| 二甲二硫 | 1.00~77.4 | 19.88 | 1.0 | $y = 7.01 \times 10^5 x - 2.60 \times 10^5$ | 0.997 |
| 噻吩 | 4.00~76.5 | 17.45 | 4.0 | $y = 1.78 \times 10^6 x + 7.98 \times 10^5$ | 0.998 |

在上述条件下分析硫化氢 ($19.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、甲硫醇 ($9.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、甲硫醚 ($10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、二硫化碳 ($10.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、二甲二硫 ($10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、噻吩 ($10.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 混合标准气, 重复测定 7 次, 计算标准偏差 (SD), 根据 $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times \text{SD}$ 计算各化合物的最低检出限, 结果见表 2。式中, 当 $n = 7$ 时, $t_{(n-1, 0.99)} \approx 3.143$ 。

2.5 精密度与加标回收试验

在上述条件下分析 6 种硫化物混合标准气, 做加标回收试验, 重复测定 7 次, 结果见表 3。

表 3 精密度与加标回收试验结果

Table 3 Results of precision and spiked recovery test

| 化合物 | 加标量 | 回收量 | 回收率 | RSD |
|------|--|--|------|-----|
| | $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ | $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$ | % | % |
| 硫化氢 | 47.5 | 45.6 | 96.0 | 6.7 |
| 甲硫醇 | 24.5 | 22.9 | 93.5 | 5.4 |
| 甲硫醚 | 25.0 | 24.2 | 96.8 | 8.1 |
| 二硫化碳 | 25.5 | 24.8 | 97.3 | 7.9 |
| 二甲二硫 | 25.8 | 24.8 | 96.1 | 6.3 |
| 噻吩 | 25.5 | 24.2 | 94.9 | 5.8 |

3 结语

采用冷阱预浓缩-气相色谱/质谱联用法测定环境空气中硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳、二甲二硫、噻吩等 6 种硫化物, 方法灵敏度较高, 精密度与准确度良好, 且与国标法^[6]相比采样更为简便, 适合环境空气中痕量硫化物的分析。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护局. GB 14554-93 恶臭污染物排放标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [2] 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.
- [3] 加藤龙夫. 恶臭的仪器分析 [M]. 董福来, 译. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [4] 朱丽波, 俞杰, 徐能斌, 等. 预浓缩系统与 PFPD 检测器联用测定环境空气中四氢噻吩 [J]. 中国环境监测, 2006(3): 32-35.
- [5] EPA/625/R-96/010b, Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air method TO-15 second edition [S].
- [6] 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.