

废气中二氧化硫和硫化氢的气相色谱分析

周 志, 史宝成

(辽宁省环境监测中心站, 辽宁 沈阳 110031)

摘 要: 试验了气相色谱法分离分析废气中高浓度二氧化硫和硫化氢的方法, 用高分子多孔微球 GDX 502 为固定相, 2 m 玻璃柱分离, 火焰光度检测器检测, 取得了分离效果好、峰形对称、分析速度快的测定效果。对色谱柱进行了选择, 并讨论了柱管材质和担体对样品的吸附作用。

关键词: 二氧化硫; 硫化氢; 气相色谱法; 废气

中图分类号: O 657. 7⁺ 1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2005)04-0029-02

To Detect SO₂ and H₂S in Waste Gas by GC

ZHOU Zhi SHI Bao-cheng

(Liaoning Environmental Monitoring Center, Shenyang, Liaoning 110031, China)

Abstract To test the method to detect SO₂ and H₂S in waste gas by GC. To take high-molecular porous micro-globe GDX 502 as fixed phase, 2 m glass column as separator, FPD as detector. The detection result was good. How to select chromatographic column was discussed.

Key words SO₂; H₂S; GC; Waste gas

在石油炼制化工厂, 高浓度的硫化物气体常被用来生产硫磺或硫酸, 排放的废气中含有高浓度的 SO₂ 和氧化不完全而产生的 H₂S。对于这种废气的监测, 无论使用碘量法还是亚甲基蓝分光光度法, 都存在 SO₂ 和 H₂S 相互干扰的问题^[1]。今采用气相色谱法, 以 GDX 502 高分子多孔微球为固定相, 用火焰光度检测器直接分离检测废气中较高浓度的 SO₂ 和 H₂S 取得了满意的结果。

1 主要仪器和试剂

GC-9A 气相色谱仪, 配火焰光度检测器 (硫滤光片, 394 nm); 玻璃柱, 2 m × 4 mm; 色谱固定相: GDX 301 60 目 ~ 80 目, GDX 502 60 目 ~ 80 目, 30% DNP/上试 101 酸洗硅烷化 80 目 ~ 100 目, 25% DC-200/Chromosorb W AW-DMCS 80 目 ~ 100 目, 5% 聚间苯醚 聚四氟乙烯微球 40 目 ~ 60 目, 20 5% 二(2-乙基己基)磷酸/上试 101 酸洗硅烷化 60 目 ~ 80 目; 硫化物钢瓶标准气 (大连光明化工研究所); 聚四氟内衬采气袋 (大连光明化工研究所)。

2 试验

2.1 色谱分析条件

柱温 80 °C; 气化室温度 150 °C; 检测器温度 200 °C; 载气 N₂ 40 mL/min; H₂ 160 mL/min; 空气 130 mL/min。

2.2 样品分析

取 100 mL 注射针筒, 用钢瓶标准 SO₂ 气和 H₂S 气, 以高纯氮为底气 (不可用空气), 配制接近实际待测样品浓度的标准工作气样, 进行标准气样和样品分析, 用单点校正对比法, 根据峰高比值和标气的浓度计算出样品含量。经试验, SO₂ 和 H₂S 的最低检测浓度为 0.1 mg/m³ (峰高超出基线 3 倍, 用标气实际进样测量得到的检测浓度)。

3 结果与讨论

3.1 色谱柱的选择

对于 SO₂ 和 H₂S 的分离, 固定相的选择十

收稿日期: 2005-02-21; 修订日期: 2005-06-17

作者简介: 周 志 (1950-), 男, 山东文登人, 工程师, 大专, 从事环境监测工作。

分重要。经试验发现, 硅油和聚苯醚类化合物必须加一定量的磷酸才能减少峰的拖尾现象。二(2-乙基己基)磷酸既含有机基团, 又含磷酸基, 能有效地改善硫化物色谱峰的拖尾作用, 使 SO_2 和 H_2S 得到很好的分离, 但它们比较适合低浓度 SO_2 ($< 3 \text{ mg/m}^3$) 和 H_2S ($< 1.5 \text{ mg/m}^3$) 的分析。当 SO_2 和 H_2S 浓度较高时, 进入固定液层中的物质过多, 且担体又变得疏松, 使柱容量过于饱和, 从而降低了分离效果, 甚至失去分离能力。改用可直接分析气体样品的固定相高分子多孔微球 GDX 502、GDX 301、GDX 105 分离 SO_2 和 H_2S 可取得较好的效果。它们在高浓度 SO_2 和 H_2S 气样的分析中, 能够保持较高的分离效率, 具有长时间的使用寿命。不同色谱柱对废气中硫化物的分离情况见表 1。

表 1 不同色谱柱对废气中硫化物的分离

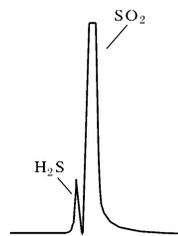
色谱柱	色谱峰保留时间 t/s		
	H_2S	SO_2	CS_2
5% 聚间苯醚-聚四氟乙烯微球	56	147	281
30% DNP / 上试 101 酸洗硅烷化	62	137	428
25% DC-200/Chromosorb W AW-DMCS	60	142	340
20% 二(2-乙基己基)磷酸 / 上试 101 酸洗硅烷化	80	145	482
GDX 502	60	82	—
GDX 301	64	88	—
GDX 105	62	85	—

现场采集某石油化工总厂制硫车间排放的废气样品, 以 GDX 502 为固定相, 经高纯氮稀释后立即分析, SO_2 质量浓度为 56.4 mg/m^3 , H_2S 质量浓度为 2.1 mg/m^3 。其色谱分离情况见图 1。

3.2 柱管材质和担体对样品的吸附

色谱柱的材质对 SO_2 和 H_2S 有一定的吸附作

用。经实验证明, 在一般情况下, 对 SO_2 和 H_2S 的吸附是不锈钢柱 > 玻璃柱 > 聚四氟乙烯柱, 吸附率约为样品浓度的 1% ~ 2%, 而担体对硫化物气体的吸附率较高, 通常为样品浓度的 30%。因此, 必须事先多次进样老化柱子, 或对柱子进行硅烷化处理, 以降低对硫化物的吸附率, 保证样品的分析质量。

图 1 SO_2 和 H_2S 色谱峰

4 结论

(1) GDX 502、GDX 301 等固定相对 SO_2 和 H_2S 的分离效率高, 峰形对称, 分析速度快, 适合高浓度 SO_2 和 H_2S 共存时的废气监测。

(2) 20% 二(2-乙基己基)磷酸 / 上试 101 酸洗硅烷化等色谱柱适合低浓度 SO_2 和 H_2S 气样的分析, 同时也可用来测定 CS_2 。

(3) 新配制的 SO_2 和 H_2S 钢瓶标准气可直接作为标气使用, 稀释标气和样品时, 只能以高纯氮为底气, 而不能用空气稀释, 否则 H_2S 浓度会降低。

[参考文献]

- [1] 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]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003. 453-512.

本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第 27 页)

4.4 开展生物学监测

从本质上来说, 水体富营养化是水中营养物质过剩导致生物物种失衡的过程, 是一个环境改变而导致的生物过程, 要更多地从生物学的角度来考虑。可以根据实际情况, 对水生生物 (包括浮游植物、浮游动物、鱼类、大型水生植物等) 的种群、数量进行监测, 以了解种群的演替和各营养能级间的

关系, 有条件还可开展藻毒素的监测, 以摸清富营养化对人群的危害。

[参考文献]

- [1] FREEDMAN B. Environmental ecology [M]. Sandiego Academic Press, 2002.
- [2] 金相灿. 湖泊富营养化控制与管理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.