

## Gas Chromatography

作者:

杨晓辉、徐勇

PerkinElmer Inc.

Shanghai, China

## 使用 Online TD-GC/FPD 测定 空气中的硫化物

### 简介

随着城镇化和产业化的不断发展，恶臭污染的影响越来越严重，被认为是污染的七大社会

影响之一。空气中主要的气味污染物来自城市固体废物处理，废水处理，畜禽养殖和工业制造过程。主要的气味污染物是硫化物，酚类，醛化合物，有机胺，有机酸和有机溶剂。在这些化合物中，硫化物具有最低的气味阈值浓度，对人造成极大的毒性，可能导致严重的安全和环境问题。

欧洲和美国标准 (EN13725: 2003 和 BSEN 13725,2002) 适用于使用动态嗅觉测量法与人类评估人员面板进行气味浓度测量，而三角气囊袋方法在日本被广泛使用 (Yoshio, 2004) <sup>1,2</sup>。1993 年，中国政府颁布了“气味污染物排放标准” (GB14554-93)，总结了空气质量要求和标准化方法和结果计算<sup>3</sup>。在这些方法中，仪器测量方法可以确定气味成分及其精确浓度，在气味污染源的监测和治理中起着非常重要的作用。

本文使用 TurboMatrix™ Online 300 热脱附仪 (TD) 联用 PerkinElmerClarus®580 气相色谱 (GC) 火焰光度检测器 (FPD) 分析空气中八种硫化物。结果表明，该方法具有良好的线性度，精度和检测限。

## 实验部分

本文使用 PerkinElmer Clarus® 580 GC / FPD 与 TurboMatrix™ Online 300 TD 来完成实验。条件如表 1 所示。热脱附的传输线直接连接到 PerkinElmer Elite 5 色谱柱 (60m × 0.32mm × 3 μm)。本实验中，在乙硫醇和二甲基硫醚出峰时间之间增加了仪器时间事件 (将 FPD 衰减从 -6 改为 -3)，以避免高浓度化合物的信号饱和。

在本研究中使用空气监测阱来富集目标化合物。空气监测阱包含两层吸附剂，如图 1 所示。弱吸附剂 (石墨化

炭黑) 朝向样品入口 / 出口，强吸附剂 (碳分子筛) 位于较弱的吸附剂之后。较重的组分被吸附到弱吸附剂上，而较轻的组分被吸附到强吸附剂上。这种设计可以防止较重的化合物的不可逆吸附，并在一个解吸循环之后使捕集阱清洁。

本文测定了 8 种硫化物，如表 2 所示。校准气体混标购自大连特种气体有限公司，并用动态稀释仪 (CMK) 稀释。

## 结果与讨论

标气色谱图如图 2 所示，所有化合物均得到基线分离。在八种硫化物中，由于硫醇 (-SH) 基团的存在，甲硫醇和乙硫醇容易吸附在内部管道上。甲硫醇的响应低于

表 1. 仪器参数

热脱附仪参数		气象色谱仪参数	
采样时间	20 min	柱温箱初温	50 °C
泵速	50 mL/min	柱温箱保温时间	2.0 min
模式	在线	升温速率	15 °C/min
捕集阱低温	-30 °C	第二阶段柱温箱温度	200 °C
捕集阱高温	300 °C	柱温箱保温时间	5.0 min
捕集阱保温时间	5.5 min	FPD 检测器温度	280 °C
捕集阱升温速率	40 °C/min	检测器电压	80%
阀温度	220 °C	空气流量	95 mL/min
传输线温度	220 °C	H <sub>2</sub> 流量	70 mL/min
柱压	18 psi		
入口分流	关		
出口分流	4 mL/min		

表 2. 校准曲线浓度

成分	Level 1 (μg/m <sup>3</sup> )	Level 2 (μg/m <sup>3</sup> )	Level 3 (μg/m <sup>3</sup> )	Level 4 (μg/m <sup>3</sup> )
Methanethiol	1.00	2.50	5.00	12.50
Ethanethiol	1.00	2.51	5.02	12.55
Dimethyl sulfide	1.00	2.49	4.98	12.45
Carbon disulfide	0.99	2.48	4.97	12.42
Methylthioethane	0.99	2.48	4.95	12.38
Thiophene	0.99	2.49	4.97	12.43
Diethyl sulfide	0.98	2.45	4.89	12.23
Dimethyl Disulfide	1.03	2.58	5.16	12.91

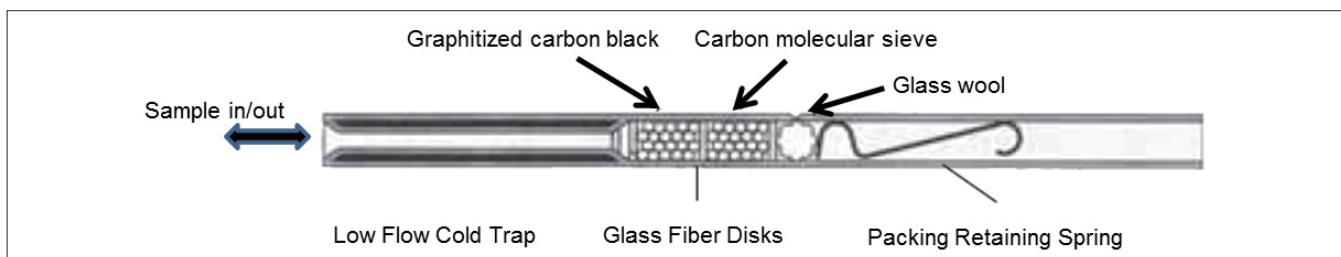


图 1. TurboMatrix 捕集阱结构

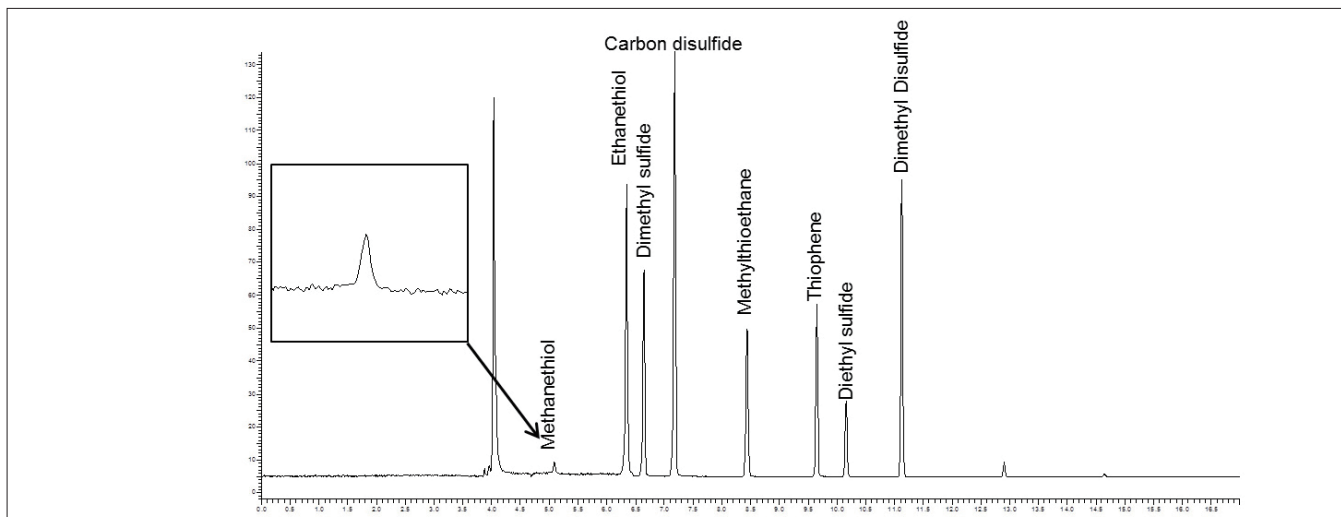


图 2. 8 种硫化物的色谱峰: 5.00 μg/m<sup>3</sup> Methanethiol, 5.02 μg/m<sup>3</sup> Ethanethiol, 4.98 μg/m<sup>3</sup> Dimethyl sulfide, 4.97 μg/m<sup>3</sup> Carbon disulfide, 4.95 μg/m<sup>3</sup> Methylthioethane, 4.97 μg/m<sup>3</sup> Thiophene, 4.89 μg/m<sup>3</sup> diethyl sulfide, 5.16 μg/m<sup>3</sup> Dimethyl Disulfide

FPD 上的其他硫化物，因此本文使用较短的管线和低吸附材料，来减小化合物在管路上的吸附，得到较好的峰形。如图 2 所示，甲硫醇的峰形对称，灵敏度较高。

表 3 和表 4 为精密度，线性，方法检测限 (MDL) 和定量限 (MQL) 的结果。所有化合物的  $r^2$  均大于 0.9981，证明分析结果是可靠的。

通过分析  $1 \text{ g/m}^3$  的 7 个重复样品来测定方法检测限。使用 1 升样品计算定量限结果。通过分析  $5 \text{ g/m}^3$  的 6 个重复样品来测量精密度。

表 3. 校准曲线线性

成分	线性	
	曲线方程	$r^2$
Methanethiol	$Y=931.04X^2+1976.58X+4189.14$	0.99985
Ethanethiol	$Y=-5766.25X^2+87824.19X-20849.65$	0.99959
Dimethyl sulfide	$Y=12633.98X^2+24153.29X+40684.54$	0.99905
Carbon disulfide	$Y=44588.84X^2+87297.71X+82464.34$	0.99935
Methylthioethane	$Y=24975.68X^2+10736.23X+27697.44$	0.99989
Thiophene	$Y=42709.08X^2-18984.82X+61694.52$	0.99998
Diethyl sulfide	$Y=16384.08X^2+2279.01X+9960.55$	0.99993
Dimethyl Disulfide	$Y=109146.55X^2-121767.31X+174855.08$	0.99853

EPA method 15 和 method 16 定量测定了来自固定源的硫排放量<sup>4,5</sup>。其方法为从排放源收集气体样品，并用干净的干燥空气 (如有必要) 稀释后用 GC / FPD 分析样品。

表 5. 采用不同分析方法硫化物的 MDL

方法名称	进样体积	单位	Methanethiol	Dimethyl Sulfide	Dimethyl Disulfide	Carbon Ddisulfide
EPA Method 15	0.1 ml	ppb	-	-	-	500
EPA Method 16	10 ml	ppb	50	50	50	-
本文	1 L	ppb	0.195	0.027	0.039	0.027

表 4. 结果的精密度、MDL 和 MQL

成分	RSD%	MDL ( $\mu\text{g/m}^3$ )	MQL ( $\mu\text{g/m}^3$ )
Methanethiol	2.82	0.419	1.675
Ethanethiol	3.07	0.131	0.524
Dimethyl sulfide	2.21	0.058	0.232
Carbon disulfide	2.16	0.058	0.232
Methylthioethane	2.66	0.064	0.258
Thiophene	2.30	0.069	0.275
Diethyl sulfide	2.15	0.075	0.301
Dimethyl Disulfide	2.32	0.084	0.335

使用 EPA 方法 15, EPA 方法 16 和本文方法测定硫化物的 MDL 如表 5 所示。

### 化工区的硫化物测定

使用 PerkinElmer TurboMatrix™ Online 300 TD-Clarus® 580 GC / FPD 在线监测了上海某化工区空气中的硫化物。在 2016 年 9 月 30 日 12:46:16 收集的空气样品的色谱图如图 3 所示。图中显示空气中只有二硫化碳峰，而没有检测到其他化合物。二硫化碳浓度的变化如图 4 所示，监测时间范围为 2016 年 9 月 30 日至 10 月 8 日。

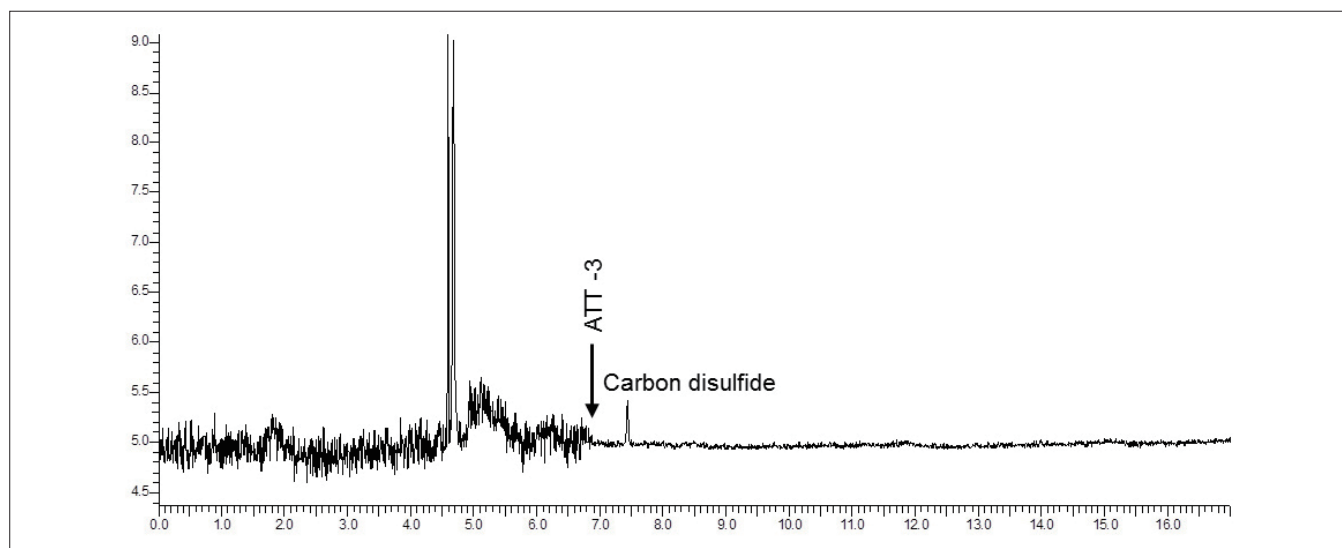


图 3. 利用本文方法，上海某化工园区空气，2016 年 9 月 30 日 12:46:16 的色谱峰

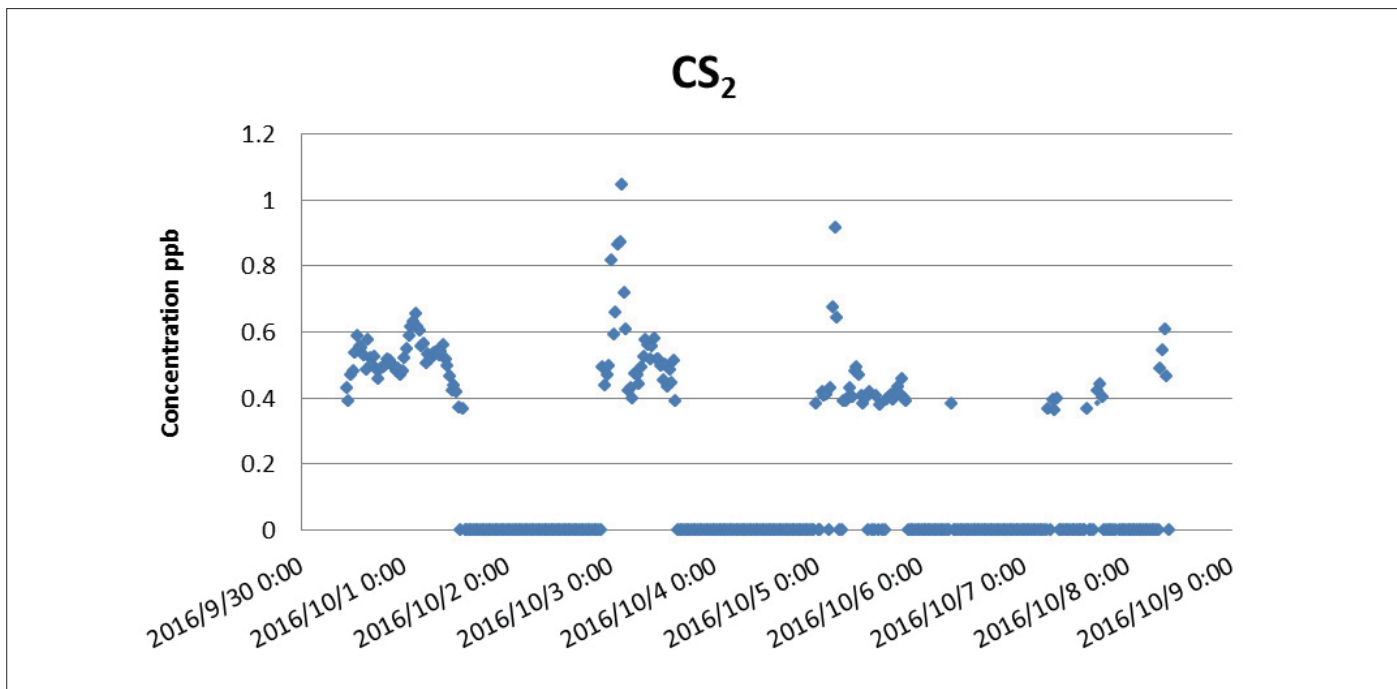


图 4. 利用本文方法，上海某化工园区空气，从 2016 年 9 月 30 日至 10 月 8 日，CS<sub>2</sub> 浓度的持续变化

## 小结

本文使用 PerkinElmer TurboMatrix™ Online 300 TD-Clarus® 580 GC / FPD 系统简便地测定了 8 种空气中的硫化物。所有目标化合物都具有优异的检测限，稳定性和线性。分析结果满足并优于 EPA method 15 和 method 16 的方法标准。

## 参考文献

1. BSEN 13725, 2002, Air quality – Determination of odor concentration by dynamic olfactometry
2. Nagata Yoshio, 2004, Measurement of odor threshold by triangle odor bag method, Odor measurement review
3. GB14554-93, 1993, Emission standards for odor pollutants
4. Method 15, Determination of hydrogen sulfide, carbonyl sulfide, and carbon disulfide emissions from stationary sources, USEPA
5. Method 16, Semi continuous determination of sulfur emissions from stationary sources, USEPA