

硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定

罗丹

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江省温岭市 317500)

摘要: 采用含有内标的乙醇溶液稀释样品, 使用带有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定, 内标法定量, 采用气相色谱-质谱确证阳性结果。用 1L 采气袋采集环境空气样品, 经硫浓缩仪浓缩后进样, 气相色谱柱分离, 火焰光度检测器检测, 以保留时间定性, 色谱峰高定量。

关键词: 硫化氢; 甲硫醇; 甲硫醚; 二甲二硫

1 参考标准

《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》(GB/T 14678-93)。

2 试剂和材料

2.1 试剂

2.1.1 4 种硫化物标气混合气: 硫化氢: 1.92×10^{-6} mol/mol, 甲硫醇: 2.08×10^{-6} mol/mol, 甲硫醚: 2.02×10^{-6} mol/mol, 二甲基二硫醚: 1.92×10^{-6} mol/mol;

2.1.2 载气: 氮气, 纯度 99.999%;

2.1.3 燃烧气: 氢气, 纯度 99.999%;

2.2 仪器设备

2.2.1 福立 GC9720Plus 气相色谱仪, 火焰光度检测器 (FPD)

2.2.2 RB-PCTS/60m*0.53mm*0.5 μ m

2.2.3 硫浓缩仪 PCT-830

2.2.4 配气装置

2.2.5 特氟龙采气袋: 薄膜材质: FEP, 阀门材质: PEK, 容量: 1L, 充气压力 \leq 10KPa

2.2.6 气密性进样器 (鲁尔接口): 10mL (1mL), 1pc

2.2.7 烘箱

2.2.8 气体采样仪: QC-1B 型

3 气体配制

3.1 标准气体配制

3.1.1 4种硫化物标气混合气使用气：用气密性进样器（2.2.6）抽取4种硫化物标气混合气4ml，通过配气装置（2.2.4）在三分三十秒、三分四十秒分两次注入采气袋中（2.2.5）用氮气定容至1L（氮气流速150ml/min，时长6min40s），配置成硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫浓度分别为7.68nmol/mol、8.32nmol/mol、8.08nmol/mol、7.68nmol/mol的4种硫化物标气混合气使用气；

3.1.2 标准曲线：4种硫化物标气混合气使用气（3.1.1）在50℃烘箱（2.2.7）中烘烤10min，然后用硫浓缩仪分别抽取20mL、40mL、60mL、80mL、100mL浓缩进样，得到各组分浓度如下表所示的标准曲线。

组分名	浓度点1[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	浓度点2[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	浓度点3[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	浓度点4[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	浓度点5[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
硫化氢	2.33	4.66	6.99	9.33	11.66
甲硫醇	3.57	7.13	10.70	14.26	17.83
甲硫醚	4.47	8.95	13.42	17.89	22.36
二甲二硫	6.45	12.89	19.34	25.78	32.23

3.2 样品配制

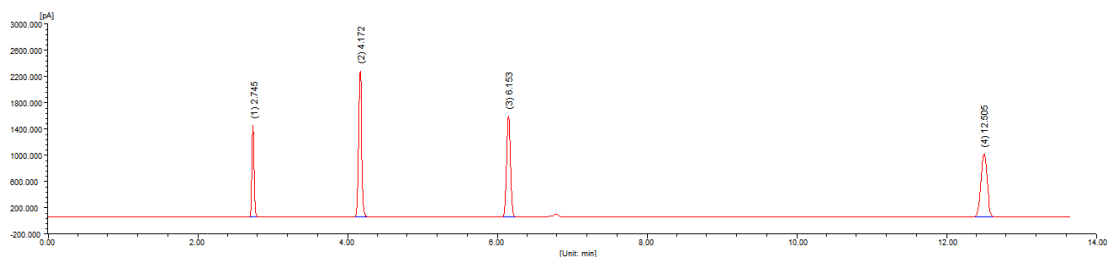
在采样点，用气体采样仪（2.2.8）采集1L空气样品于采气袋（2.2.5）中，在50℃烘箱中烘烤10min，用硫浓缩仪抽取100mL浓缩进样。

4 测定

4.1 色谱条件

- (1) 进样口：180℃；
- (2) 柱温：45℃，保持4min，以15℃/min升到100℃，保持6min；
- (3) 检测器：180℃；
- (4) 恒流：8mL/min；
- (5) 分流流量：18mL/min；
- (6) 后运行：流量8mL/min，温度150℃，保持时间5min。

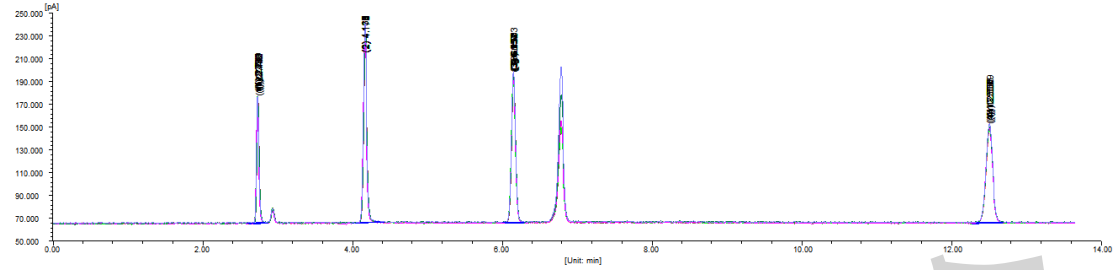
4.2 典型谱图



1、硫化氢 2、甲硫醇 3、甲硫醚 4、二甲二硫

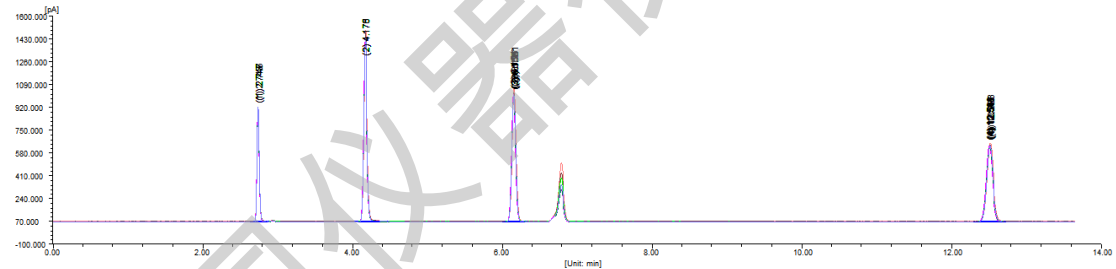
图1 4种硫化物标样谱图

4.3 重复性实验



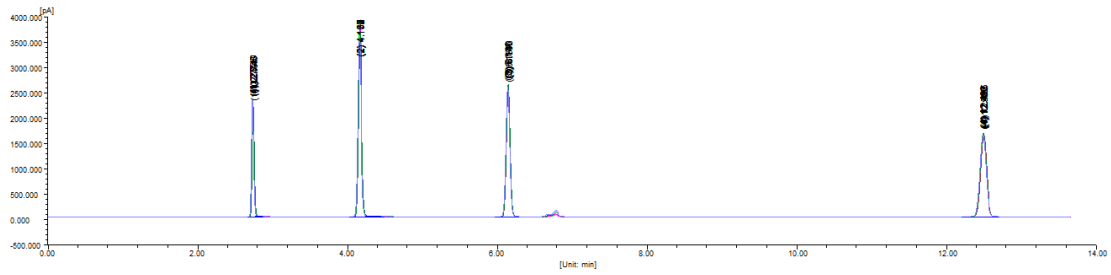
序号	组分名	平均时间[min]	时间RSD%	平均面积[fA*s]	面积RSD%	平均峰高[fA]	峰高RSD%	平均含量[μg/m ³]	含量RSD%	谱图数
1	硫化氢	2.742	0.121	251889.7	1.8374	110393.0	1.8484	2.5238	0.9648	6
2	甲硫醇	4.171	0.081	587509.5	2.6421	171227.2	1.9158	3.8343	0.9638	6
3	甲硫醚	6.154	0.038	495014.0	2.1681	128998.3	1.6828	4.8324	0.8743	6
4	二甲二硫	12.509	0.020	552068.0	2.2703	84285.7	2.5341	6.9850	1.3356	6

图2 4种硫化物浓度点1标样重复性谱图



序号	组分名	平均时间[min]	时间RSD%	平均面积[fA*s]	面积RSD%	平均峰高[fA]	峰高RSD%	平均含量[μg/m ³]	含量RSD%	谱图数
1	硫化氢	2.747	0.013	1808863.2	0.7146	853785.8	1.2046	7.3147	0.6276	6
2	甲硫醇	4.175	0.036	4558672.9	2.1110	1388542.1	1.8665	11.0206	0.9381	6
3	甲硫醚	6.157	0.039	3512691.0	2.1039	957234.7	1.8128	13.7472	0.9422	6
4	二甲二硫	12.516	0.036	3568468.3	1.9215	574677.1	1.5197	19.2621	0.8007	6

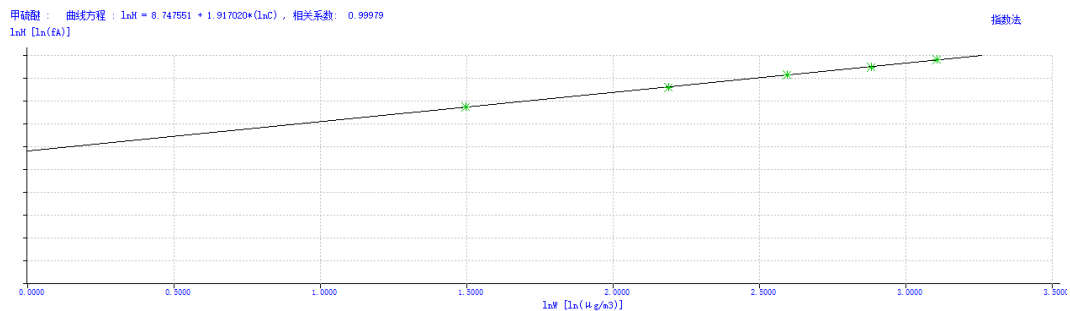
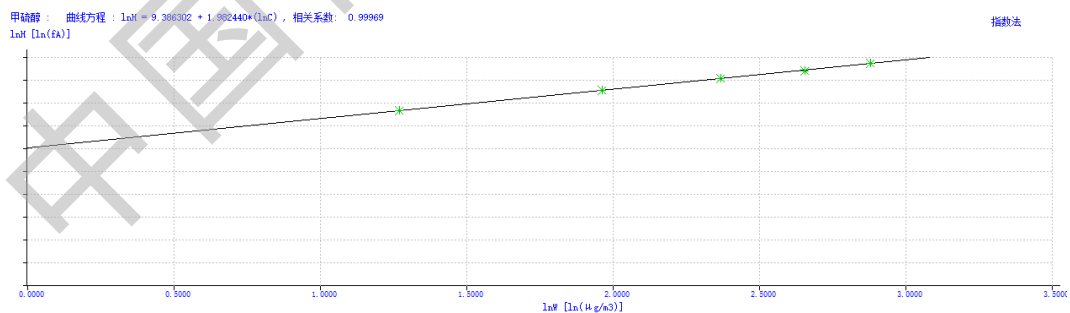
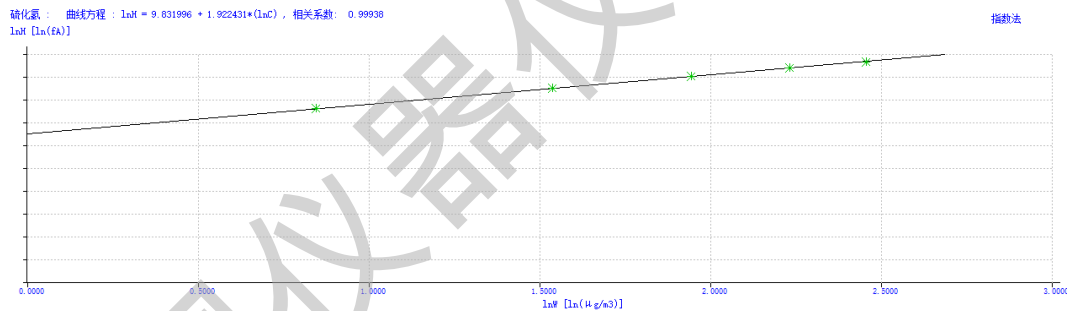
图3 4种硫化物浓度点3标样重复性谱图

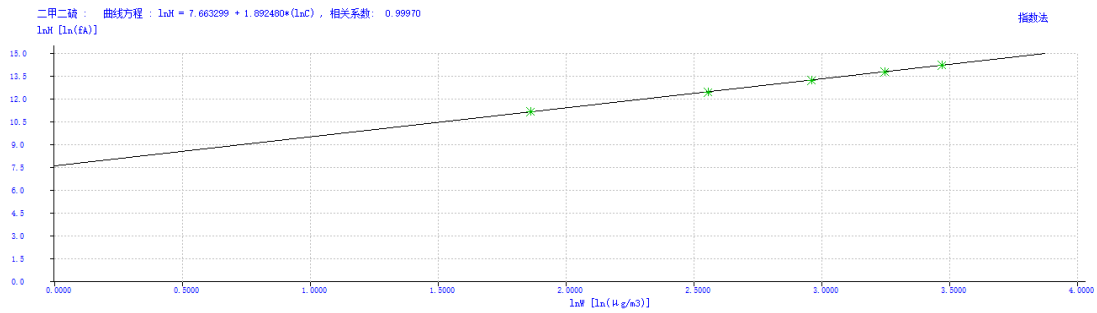


序号	组分名	平均时间[min]	时间RSD %	平均面积 [fA*s]	面积RSD%	平均峰高 [fA]	峰高RSD%	平均含量 [μg/m³]	含量RSD%	谱图数
1	硫化氢	2.743	0.131	4695975.0	2.8398	2280705.6	2.5024	12.1939	1.3069	6
2	甲硫醇	4.167	0.083	12206462.4	1.9546	3773011.7	3.3695	18.2455	1.7049	6
3	甲硫醚	6.148	0.042	9233623.4	1.4958	2596627.7	1.2639	23.1364	0.6609	6
4	二甲二硫	12.496	0.032	9743482.4	1.2137	1635886.7	0.8678	33.4797	0.4582	6

图4 4种硫化物浓度点5标样重复性谱图

4.4 标准曲线

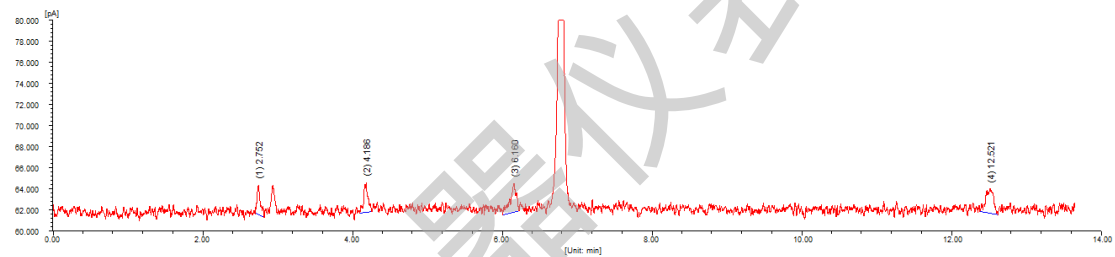




4.5 检出限

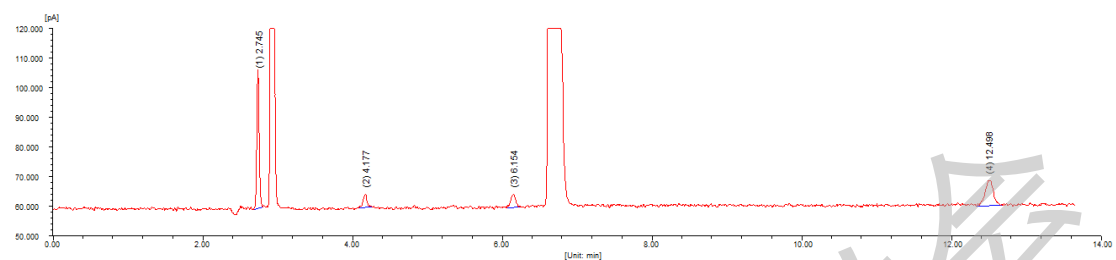
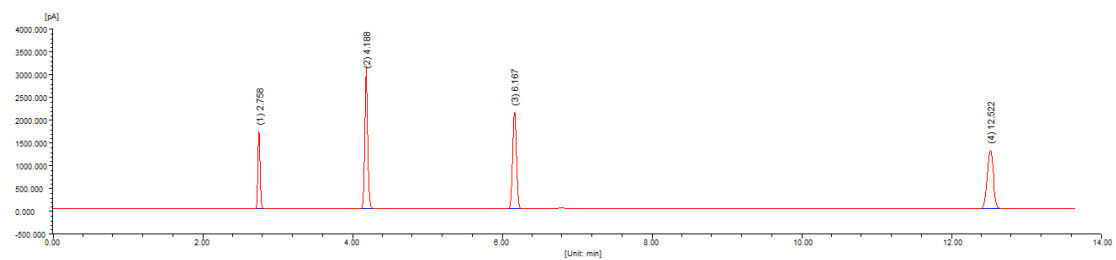
根据国标，按基线噪音的 5 倍计算，硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的仪器检出限分别为 $0.2 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-9} \text{g}$ ，按浓缩 100mL 气体样品体积计算，各自成分的方法最低检出浓度分别为 $0.2 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{mg/m}^3$ 。

硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫浓度分别为 $0.19 \mu\text{g/m}^3$ 、 $0.29 \mu\text{g/m}^3$ 、 $0.36 \mu\text{g/m}^3$ 、 $0.52 \mu\text{g/m}^3$ ，即 $0.19 \times 10^{-3} \text{mg/m}^3$ 、 $0.29 \times 10^{-3} \text{mg/m}^3$ 、 $0.36 \times 10^{-3} \text{mg/m}^3$ 、 $0.52 \times 10^{-3} \text{mg/m}^3$ 的谱图及结果如下所示。



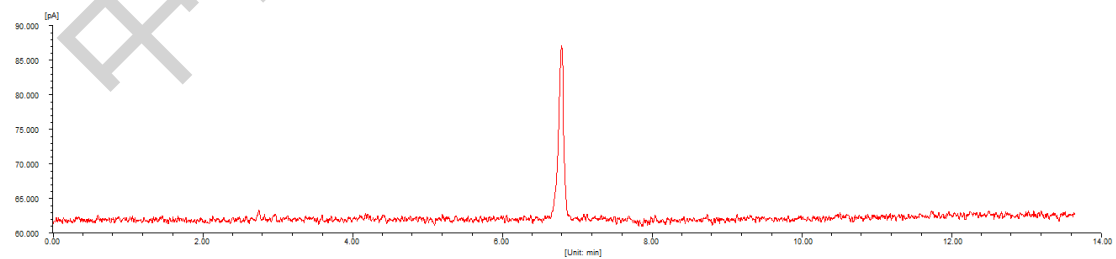
峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[$\mu\text{g/m}^3$]
1	硫化氢	2.752	0.038	2903.2	9235.3	16.2775	0.3803
2	甲硫醇	4.186	0.072	2878.7	13232.5	23.3227	0.4883
3	甲硫醚	6.160	0.079	2780.0	15798.7	27.8457	0.6529
4	二甲二硫	12.521	0.118	2383.6	18470.1	32.5541	1.0616
			总计:	10945.5	56736.5	100.0000	2.5830

4.6 回收率

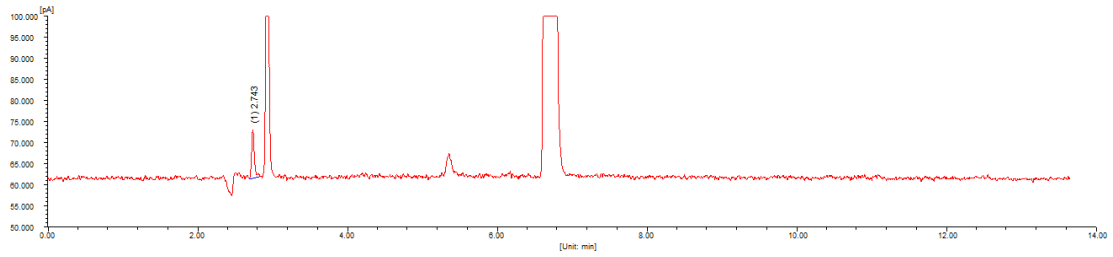


组分	样品浓度[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	加标浓度[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	进样 3 次测量平均值[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	平均回收率/%	标准平均回收率/%
硫化氢	0	11.66	11.0966	95.17	99.9
甲硫醇		17.83	16.7978	94.21	99.9
甲硫醚		22.36	21.1006	94.37	99.9
二甲二硫		32.23	29.5923	91.82	100

4.7 样品空白

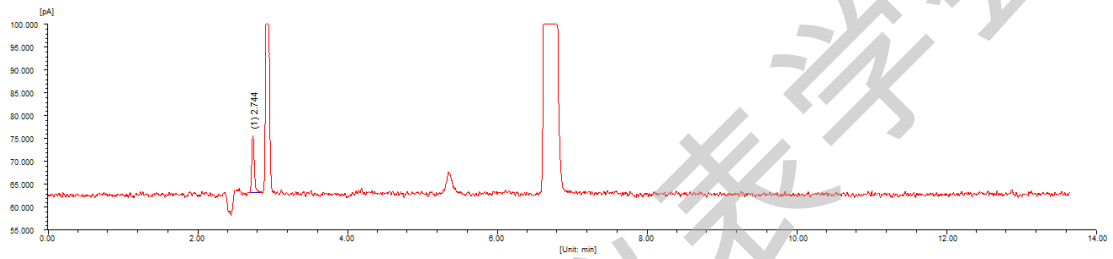


4.8 样品 1 谱图及分析结果



峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	硫化氢	2.743	0.036	11722.8	30205.6	100.0000	0.7861
			总计:	11722.8	30205.6	100.0000	0.7861

4.9 样品 2 谱图及分析结果



峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1	硫化氢	2.744	0.035	12629.6	30467.2	100.0000	0.8172
			总计:	12629.6	30467.2	100.0000	0.8172