



在线TD-GC-PFPD监测环境空气中的硫化物

前言

环境空气中硫化物是一类臭味强烈的有毒环境空气污染物，包括硫化氢、二硫化碳、硫醇、硫醚等，具有易吸附、化学活性强，预热易分解等特点。

由于空气中硫化物浓度低于GC检测限，所以采用低温浓缩在线硫化物监测系统采集气体样品，经预浓缩单元低温冷却富集，热解析后进入分析单元分离，经脉冲火焰光度检测器（PFPD）检测，PFPD检测器的灵敏度较传统FPD检测器有了大幅提高，配合前端的浓缩富集可以大幅提升目标物的检测灵敏度。

Abstract

本方法使用搭配PFPD检测器的SCION 456GC，及Markes AQA-1100 热脱附组成，适用于环境空气及厂界中甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、丁硫醇、甲硫醚、二硫化碳、乙硫醚和二甲二硫醚8种有机硫进行在线监测。结果证明有良好的线性和重复性。

Author :

张文隼

天美（中国）科学仪器有限公司 色谱市场部

实验部分

本文使用 SCION-GC/PFPD, Markes AQA-1100 TD联用, 条件如表1所示。分析流程如图1所示, 环境空气/标气经 Nafion管除水后, 进入冷阱浓缩。冷阱闪蒸释放的样品经样品传输线, 通过石英毛细管两通直接与硫化物专用色谱柱

表1: 仪器参数

SCION-GC/PFPD参数		热解析参数	
柱箱初始温度	80°C	采样流速	50ml/min
初温保持时间	1min	冷阱型号	T6
升温速率	25°C/min	冷阱温度	-10°C
第二阶柱温	260°C	分流流量	40ml/min
保持时间	3min	闪蒸速率	100°C/min
载气流速	3.5ml/min	解析温度	300°C
PFPD温度	250°C	解析时间	4min
倍增管电压	540V	样品吹扫流量	100ml/min
光栅延迟	6.5ms	样品吹扫时间	1min
光栅宽度	20ms	冷阱吹扫流量	50ml/min
空气1流量	20ml/min	冷阱吹扫时间	2min
氢气流量	15.5ml/min		
空气2流量	10ml/min		

GS-GASPRO (30m×0.32mm) 相连, 进入PFPD检测。

本文测定了8种硫化物, 标气由大连大特公司提供, 经不锈钢超净阀稀释。

结果与讨论

标气谱图如图2所示。由于硫化物在PFPD中按S的浓度呈指数响应, 二硫化碳和二甲二硫醚响应远高于其它硫化物。PFPD可以通过光栅延迟, 屏蔽OH*和CH*

表2: 标气浓度

成分	Level1 (nmol/mol)	Level2 (nmol/mol)	Level3 (nmol/mol)	Level4 (nmol/mol)	Level5 (nmol/mol)
二硫化碳	0.5	1.0	2.0	5.0	8.0
甲硫醇	0.5	1.0	2.0	5.0	8.0
乙硫醇	0.5	1.0	2.0	5.0	8.0
甲硫醚	0.5	1.0	2.0	5.0	8.0
丙硫醇	0.5	1.0	2.0	5.0	8.0
乙硫醚	0.5	1.0	2.0	5.0	8.0
二甲二硫醚	0.5	1.0	2.0	5.0	8.0
丁硫醇	0.5	1.0	2.0	5.0	8.0

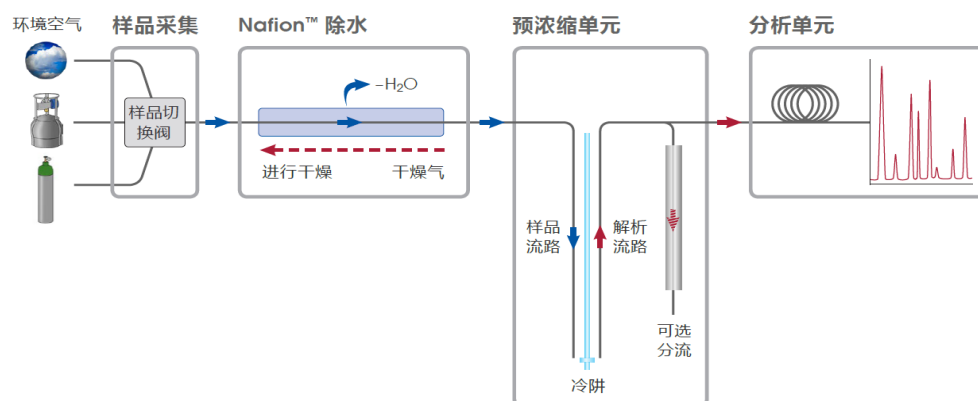


图1: 环境空气分析流程示意图

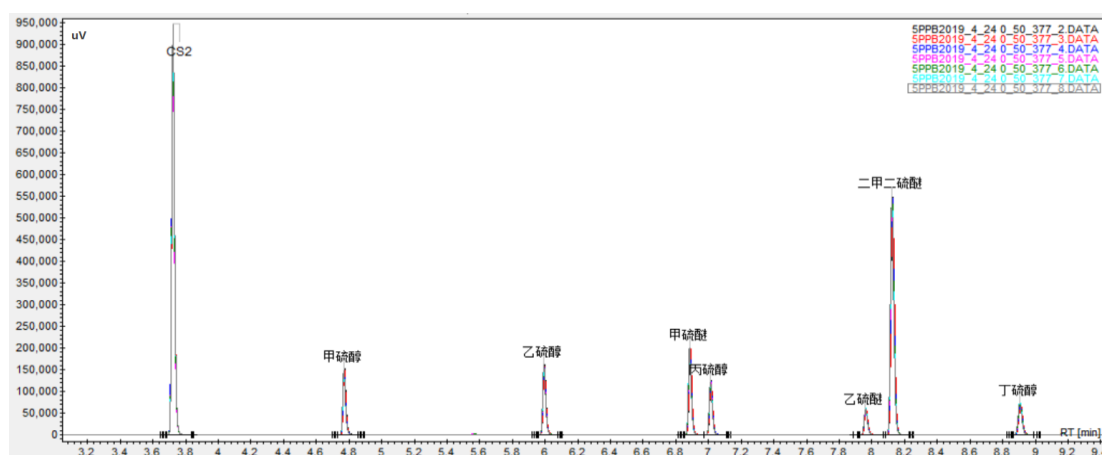


图2: 8种硫化物5ppb标气谱图

对S2*发光的干扰，脉冲点火可以产生更高的火焰光信号强度，使PFPD比普通的FPD拥有更好的选择性和灵敏度。

Markes 热解析拥有专利的HV无死体积一体阀，管路全惰性化处理，冷阱升温速率高达100°C/min，保证了样品无吸附。硫醇，硫醚峰型尖锐，响应正常。

表3为0.5ppb-8ppb 硫化物标准曲线，8种硫化物标气浓度见表2，拟合方程为指数曲线，相关系数0.997以上，线性良好。说明无论是热解析样品传输管线，冷阱，还是GC系统对硫化物基本无吸附，PFPD对硫化物有很好的响应。CS2的标准曲线见图3，各点res<10%，该标准曲线拟合良好，其余组分res<12%。

表3：标准曲线

成分	拟合方程	相关系数
二硫化碳	$Y=432.99X^{1.79}$	0.9994
甲硫醇	$Y=49.87X^{1.86}$	0.9989
乙硫醇	$Y=54.10X^{1.95}$	1.0000
甲硫醚	$Y=80.71X^{1.82}$	0.9973
丙硫醇	$Y=42.96X^{2.01}$	0.9997
乙硫醚	$Y=22.83X^{2.05}$	0.9999
二甲二硫醚	$Y=226.69X^{1.94}$	0.9995
丁硫醇	$Y=31.26X^{1.93}$	0.9981

通过测定0.5ppb标气7个重复样品来测定方法检出限，结果见表4，5ppb标气重复性≤4%，MDL≤0.10 nmol/mol。结果符合DB31/T 1089-2018要求。

表4：精密度和MDL

成分	5ppb 标气 RSD%	MDL (nmol/mol)
二硫化碳	2.07	0.06
甲硫醇	3.87	0.06
乙硫醇	1.54	0.08
甲硫醚	2.50	0.05
丙硫醇	1.15	0.07
乙硫醚	1.18	0.08
二甲二硫醚	1.89	0.06
丁硫醇	2.00	0.07

总结

本文通过TD-GC-PFPD系统检测环境空气中硫化物，单次做样时间<15min，双路冷阱可实现不间断采样，各项指标均满足DB31/T 1089-2018要求。

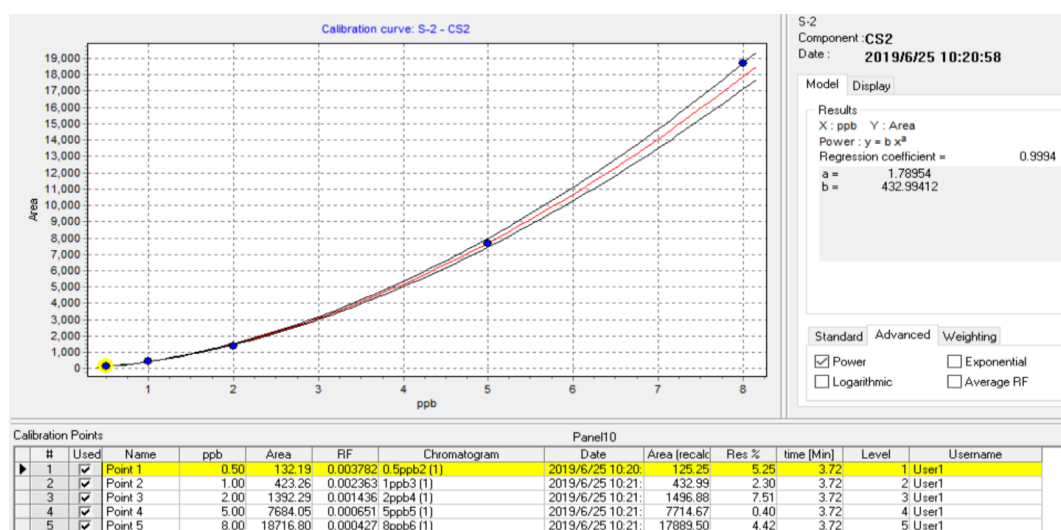


图3：CS2 在COMPASS CDS上的校准曲线



天美科技有限公司

香港九龙葵涌青山道552-566号美达中心6楼

t 852-2751 9488

f 00852-2751 9477

e techcomp@techcomp.com.hk

天美(中国)科学仪器有限公司

北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

t 010-6401 0651

f 010-6406 0202

e techcomp@techcomp.cn

上海分公司

上海市桂平路333号5号楼6楼(200233)

t 021-6487 0138

f 021-6487 0142

e shanghai@techcomp.cn

广州分公司

广州市体育西路109号高盛大厦16C(510620)

t 020-3889 9384

f 020-3889 9584

e guangzhou@techcomp.cn

400-810-7898

www.techcomp.cn

www.techcomp.com.hk



天美集团官方网站



天美集团官方微信