

低温吸附、热解吸气相色谱法测定痕量气体硫化氢

李新华^{1,2}, 刘景双¹, 贾益群¹

(1. 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 吉林 长春 130012; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 采用 GC-7890 气相色谱仪和自行研制的控温炉, 以 Chromosorb G 为吸附剂, 液氮为冷冻剂, 低温吸附大气中痕量硫化氢, 在 130 °C 下热解吸 4 min 后, 直接进入色谱分析。结果表明该方法精密度和回收率均较好, 当样品体积为 1 L 时, 检出限为 0.192 ng/L。

关键词: 低温吸附; 热解吸; 气相色谱; 痕量气体; 硫化氢

中图分类号: O657.71; O613.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2006)03-0068-02

Determination of Trace Hydrogen Sulfide by Cryogenic Adsorption - Thermal Desorption Gas Chromatography

LI Xin-hua^{1,2}, LU Jing-shuang¹, JIA Yi-qun²

(1. Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, CAS, Changchun 130012, China;

2. Graduate School of CAS, Beijing 100039, China)

Abstract: A method for the determination of trace hydrogen sulfide (H_2S) in the air by gas chromatography was developed. Chromosorb G was used as the adsorbent to adsorb the H_2S and the self-developed thermo-regulator oven was used to desorb it at 130 °C for 4 min. The gas was then introduced directly into gas chromatograph and detected by FPD. The detection limit for one liter sample was 0.192 ng/L. The precision and recovery tests were satisfactory.

Key words: Cryogenic adsorption; Thermal desorption; Gas chromatography; Trace gas; Hydrogen sulfide

硫化氢在大气中易被氧化成 SO_4^{2-} , 对硫酸盐气溶胶的形成有一定贡献, 硫酸盐气溶胶影响太阳辐射和云的反射率, 从而对气候造成影响^[1,2]。同时硫化氢也是典型的恶臭物质, 直接危害人体健康, 对植物也会造成毒害, 由此可见测量微量的硫化氢是了解硫的生物地球化学循环、评价对大气环境影响的需要。但硫化氢在大气中具有浓度低 (一般为 1×10^{-9} mL/m³ 级)、易吸附、化学稳定性差等特点, 无法进行直接测定, 且不易检测准确, 其分析方法是国际公认的技术难题之一。国内外学者对此进行了深入的研究^[2-4], 与国外方法相比, 国内的分析测试程序比较烦杂, 不易进行大量样品的测试。本研究在国内外已有工作的基础上, 利用国产 GC-7890 气相色谱仪, 以 U 型聚四氟乙烯管为吸附管, 填充 Chromosorb G, 液氮为冷冻剂, 完成痕量硫化氢气体低温吸附、热解吸后直接进行气相色谱分析, 该方法操作简单易行。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC-7890 型气相色谱仪 (GC - FPD, 配六通阀) (上海天美科学仪器有限公司), 控温炉 (自行研制), 微型真空泵, U 型吸附管, GS - GasPro 石英毛细管柱: 长 30 m, 孔径 0.53 mm。

H_2S 标准气体, 1 521 mg/m³ (购自北京氮普北分气体工业有限公司)。

1.2 色谱条件

柱温: 50 °C; 气化室温度: 100 °C; FPD 检测器, 温度: 220 °C; 载气为高纯氮气, 流速: 2.96

收稿日期: 2005-06-02; 修回日期: 2005-11-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (90211003); 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX3-SW-332)

作者简介: 李新华 (1979-), 女, 山东曹县人, 博士研究生, Tel: 0431-5542232, E-mail: xinhuali_2008@163.com

mL/min; 空气 A 流速: 70 mL/min, 空气 B 流速: 185 mL/min; 氢气流速: 210 mL/min。

1.3 实验方法

1.3.1 标准气体的配置 在 100 mL 大注射器内注入高纯氮气, 用微量注射器准确量取一定量的硫化氢标准气体注入其中, 待气体达到平衡之后, 定容, 得到一定质量浓度的标准气体, 再用高纯氮气逐次稀释到所需浓度。

1.3.2 吸附管的制备 自制的吸附管为 U 型聚四氟乙烯管, 内径为 4 mm, 长约 10 cm。在使用前, 用丙酮清洗, 烘干, 内填充 Chromosorb G (0.177 ~ 0.25 mm) 约 200 ~ 300 mg。Chromosorb G 在使用前先用丙酮浸泡, 然后在 250 °C 下干燥 10 h 以上。

1.3.3 样品的冷凝吸附 U 型聚四氟乙烯管的两端分别通过三通阀与安装在气相色谱上的六通阀相连, 悬挂在盛有液氮容器的上方。冷凝吸附时, 六通阀为装样状态。即先将 U 型管预冷 2 ~ 3 min, 再将 1 L 样品在真空泵作用下以约 20 mL · min⁻¹ 的速率通过吸附管, 含硫化氢的气体在低温和吸附剂的双重作用下, 被保留在 U 型管内, 其余气体通过微型真空泵排出。为了防止水汽在低温下积聚在吸附管内, 在通过吸附管之前, 先通过装有 CaCl₂ · 2H₂O 的干燥管^[3]。为了防止硫化氢气体的吸附, 管路均为聚四氟乙烯管, 无法用聚四氟乙烯代替的部分, 则用 0.02 mol · L⁻¹ 的磷酸 - 丙酮进行预处理, 以减少对硫化氢的吸附。冷凝吸附流程如图 1。

1.3.4 样品的解析和测试 冷凝完毕后, 立即撤去液氮, 旋转三通阀, 使吸附管为封闭状态, 防止样品在热解析时流失, 把吸附管放入加热炉中解析, 由多组实验确定解析温度为 130 °C, 解析时间为 4 min, 之后, 迅速旋转三通阀, 同时打开六通阀为进样状态, 含硫气体随载气进入色谱, 由火焰光度检测器检测。约 1 min 后, 迅速将六通阀旋至装样状态, 撤掉加热器, 准备下一次进样。分析流程如图 2 所示。

2 结果分析

2.1 标准曲线

在 100 mL 大注射器内按标准气体配置步骤, 配置的标准曲线的质量浓度为 1.41、2.82、4.23、5.64、7.05、14.1 μg/L, 用微量注射器准确取 0.1 mL 标准气体, 按 1.3.3 和 1.3.4 的步骤, 由氮气吹进浓缩管, 进行色谱分析, 每个标气浓度做 3 个重复。由于火焰光度检测器对硫的响应是非线性的, 不能以峰面积定量^[5], 因此以峰高 *h* 的对数和质量浓度 (μg/L) 的对数做线性回归, 回归方程为: $\lg h = 3.077 + 1.996 \lg x$, 相关系数: $r = 0.9958$ 。在相同的实验条件下, 以注射器进不同体积的标样, 标样浓度为 14.1 μg/L, 由峰高和进样量在双对数坐标图上绘制曲线, 曲线的线性范围大致在 0.15 ~ 7 ng 之间。

2.2 方法的精密度和回收率

按标准配气方法, 取一定浓度的硫化氢样品经低温吸附、热解吸后气相色谱测定, 另取一定浓度的标准气体直接进样, 两种方法的精密度分别为 17.5%、2.1%。实验可知, 直接进样和低温浓缩进样的相对标准偏差均在 μg/L 级分析的要求之内。

在空白样品中加入两种不同质量的硫化氢, 经低温吸附、热解析后气相色谱测定, 测得的回收率如表 1 所示。

由表 1 可知浓缩进样时的空白加标回收率在 80% ~ 97% 之间, 能满足分析要求。

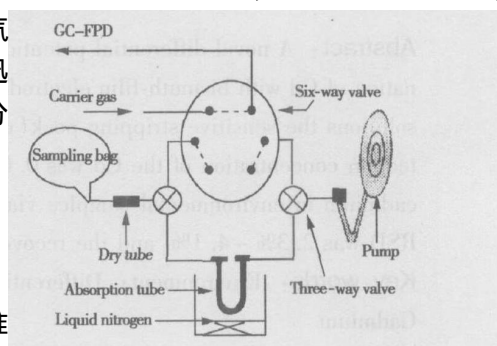


图 1 低温吸附流程图

Fig. 1 Cryogenic adsorption flow chart

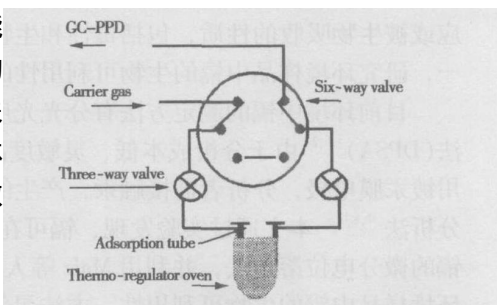


图 2 热解吸气体分析流程图

Fig. 2 Thermal desorption - gas detection flow chart

表 1 方法的空白加标回收率 (n = 6)

Table 1 Recovery test (n = 6)

Added m / ng	Found m / ng	Recovery R / %	Average recovery R / %
2.82	2.35 ~ 2.74	83 ~ 97	90
0.846	0.678 ~ 0.820	80 ~ 97	88

(下转第 73 页)

参考文献：

- [1] 程晓东, 郭明新. 河流底泥重金属不同形态的生物有效性 [J]. 农业环境保护, 2001, 20(1): 19 - 22
- [2] BROWN G E. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: a molecular-scale perspective [J]. Proc Natl Acad Sci, USA, 1999, 96: 3388 - 3395
- [3] 郑云法, 张春牛, 王 俊. 新显色剂 1-偶氮苯-3-(5-氟基-2-吡啶) 三氮烯的合成及其与镉的显色反应 [J]. 分析测试学报, 2005, 24(5): 53 - 55
- [4] 王立世, 费新平, 张水锋, 等. 毛细管电泳单脉冲伏安测定重金属铜铅锌镉 [J]. 分析测试学报, 2005, 24(1): 64 - 67
- [5] 祁争健, 王 瑞, 王宏义. 原子吸收光谱法测定香烟烟气中重金属的含量 [J]. 分析测试学报, 2004, 23(4): 107 - 109
- [6] 中华人民共和国卫生部. 尿中镉的微分电位溶出测定方法 [S], WS/T33 - 1996: 1996
- [7] WANG J, LU J M, SAMO B, et al. Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes [J]. Anal Chem, 2000, 72(14): 3218 - 3223
- [8] 李建平, 彭图治, 张雪君. 铋膜电极电位溶出法测定痕量铅、镉、锌 [J]. 分析化学, 2002, 30(9): 1092 - 1094
- [9] MA I Z L, ESNAOLA V, MILLÁN E. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soil by a short sequential extraction procedure [J]. The Science of the Total Environment, 1997, 206: 107 - 115
- [10] 马毅红, 易筱筠, 党 志. 污染土壤中重金属的可萃取性与生物可利用性 [J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2002, 30(12): 93 - 96

(上接第 69 页)

2.3 方法的检出限

方法的最低检出限 (MDL) 按照 Keith 建议的方法测定^[6], 平行分析 0.282 ~ 2.82 ng 的标准气 4 次, 计算测定结果的标准偏差, 将标准偏差乘以 t 统计值, 即为组分的最低检测量。实验测得硫化氢的最低检测量为 0.192 ng, 如果样品体积为 1 L, 则硫化氢的定量下限为: 0.192 ng/L。

参考文献：

- [1] WARDENCKI W. Problems with the determination of environmental sulphur compounds by gas chromatography [J]. J Chromatogr, A, 1998, 793: 1 - 19
- [2] NOMATA Y, MATSUNAGA K, MURAI Y, et al. Simultaneous measurement of volatile sulfur compounds using ascorbic acid for oxidant removal and gas chromatography - flame photometric detection [J]. J Chromatogr, A, 1999, 864: 111 - 119
- [3] TANGERMAN A. Determination of volatile sulphur compounds in air at the parts per trillion level by tenax trapping and chromatography [J]. J Chromatogr, 1986, 366: 205 - 216
- [4] 牟玉静, 吴 海, 宋文质, 等. 大气中还原态硫化物的测定 [J]. 环境化学, 2003, 22(1): 32 - 37
- [5] 中国预防医学中心卫生研究所. 大气污染监测方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 187 - 189
- [6] KEITH L H, WARREN C, JOHN D, et al. Principles of environment analysis [J]. Analytical Chemistry, 1983, 55(14): 2210 - 2218