

中华人民共和国国家标准

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

Air quality—Determination of sulfuretted hydrogen, methyl sulfhydryl,
dimethyl sulfide and dimethyl disulfide
—Gas chromatography

1 适用范围

1.1 本方法适用于恶臭污染源排气和环境空气中硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的同时测定。气相色谱仪的火焰光度检测器(GC-FPD)对四种成分的检出限为 $0.2 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-9}$ g,当气体样品中四种成分浓度高于 1.0 mg/m^3 时,可取 $1 \sim 2 \text{ mL}$ 气体样品直接注入气相色谱仪分析。对 1 L 气体样品进行浓缩,四种成分的方法检出限分别为 $0.2 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ 。

2 原理

本方法以经真空处理的 1 L 采气瓶采集无组织排放源恶臭气体或环境空气样品,以聚酯塑料袋采集排气筒内恶臭气体样品。硫化物含量较高的气体样品可直接用注射器取样 $1 \sim 2 \text{ mL}$,注入安装火焰光度检测器(FPD)的气相色谱仪分析。当直接进样体积中硫化物绝对量低于仪器检出限时,则需以浓缩管在以液氧为致冷剂的低温条件下对 1 L 气体样品中的硫化物进行浓缩,浓缩后将浓缩管连入色谱仪分析系统并加热至 100°C ,使全部浓缩成分流经色谱柱分离,由 FPD 对各种硫化物进行定量分析。在一定浓度范围内,各种硫化物含量的对数与色谱峰高的对数成正比。

3 试剂和材料

3.1 试剂

- 3.1.1 苯(C_6H_6):分析纯(有毒),经色谱检验无干扰峰。如有干扰峰则需用全玻璃蒸馏器重新蒸馏。
- 3.1.2 硫化氢(H_2S):纯度大于 99.9%,实验室制备的硫化氢需进行标定。
- 3.1.3 甲硫醇(CH_3SH):分析纯。
- 3.1.4 甲硫醚[(CH_3) $_2\text{S}$]:分析纯。
- 3.1.5 二甲二硫[(CH_3) $_2\text{S}_2$]:分析纯。
- 3.1.6 磷酸(H_3PO_4):分析纯。
- 3.1.7 丙酮(CH_3COCH_3):分析纯。
- 3.1.8 液态氧。

3.2 色谱仪载气和辅助气体

- 3.2.1 载气:氮气,纯度 99.99%,用装 5A 分子筛净化管净化。
- 3.2.2 燃烧气:氢气,纯度 99.9%。
- 3.2.3 助燃气:空气,经活性炭和硅胶过滤。

国家环境保护局 1993-09-18 批准

1994-03-15 实施

4 仪器与装置

4.1 分析仪器

4.1.1 色谱仪：配备火焰光度检测器的气相色谱仪。

4.1.2 记录器：与仪器相匹配的记录器或色谱微处理机。

4.1.3 色谱柱：

4.1.3.1 色谱柱规格：3 m× ϕ 3 mm，硬质玻璃。

4.1.3.2 色谱柱固定相：以静态法在高效 chromsorb-G (60~80 目)担体上涂渍 25% β , β -氧二丙腈。

4.1.3.3 色谱柱充填与老化：色谱柱接检测器的一端充填石英棉并接真空泵，柱另一端接漏斗，开启泵后使漏斗内固定相进入色谱柱并轻轻敲打色谱柱使固定相保持均匀，充填后以石英棉塞住色谱柱另一端。色谱柱在 90℃通氮气条件下老化 24 h。

4.1.3.4 柱效能和最高使用温度：在给定条件下，色谱峰总分离度大于 1.0，色谱柱最高使用温度为 100℃。

4.2 采样装置

4.2.1 采气瓶

4.2.1.1 1 L 采气瓶(见图 1)。采气瓶内表面以 0.02 mol/L 磷酸-丙酮溶液涂渍后，烘干。

4.2.1.2 采样前，按图 2 的方式将瓶内气体排出，使真空度接近负 1.0×10^5 Pa。

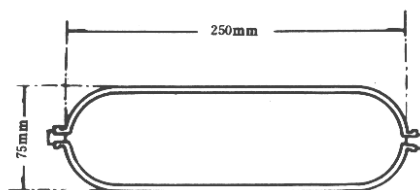


图 1 1 L 采气瓶

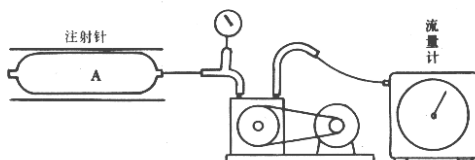


图 2 采样瓶真空排气装置

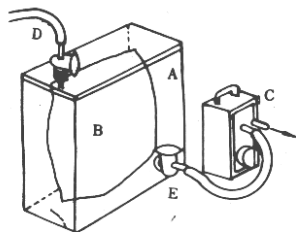


图 3 气袋采样装置

A—真空箱；B—聚酯采气袋；C—抽气泵；D—与采样管连接导管；E—气量控制阀

4.2.2 气袋采样装置

4.2.2.1 气袋采样装置见图 3。

4.2.2.2 图 3 中的真空箱由有机玻璃粘合,可打开的上盖与箱体接触部位加有密封垫,采样时打开上盖装入采样袋并按图 3 方式连接,采样时用手按住上盖表面,保持箱内负压至采气结束。通过控制阀控制采样袋的充气速度。

4.2.2.3 图 3 中采样袋为 10 L 聚酯袋。

4.2.2.4 图 3 中的样品气体导管由玻璃管和聚四氟乙烯管二部分构成,根据采样现场操作条件尽可能缩短导管长度。

4.3 样品浓缩装置

4.3.1 浓缩管:浓缩管内径 4 mm、充填 chromsorb G-HP(60~80 目),管的一端以粘结剂固定一只侧孔针头,另一端以硅橡胶塞密封,管的外侧依次缠有铝箔、玻璃丝带、加热丝、热电偶,最外侧再缠玻璃丝带固定(见图 4)。

4.3.2 样品浓缩装置见图 5。

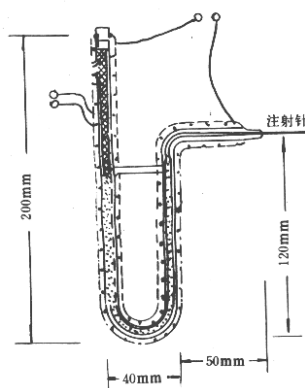


图 4 浓缩管

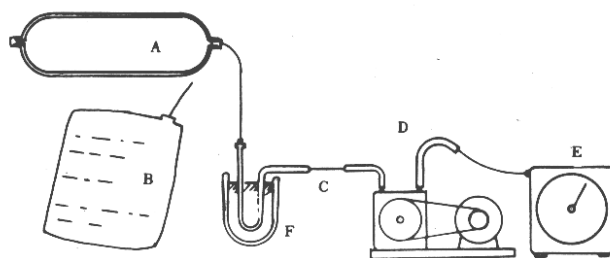


图 5 分析组分低温浓缩装置

A—采样瓶;B—采样袋;C—注射针;D—真空泵;
E—气量计;F—液氧杯

4.4 样品解吸装置

4.4.1 样品解吸装置见图 6。

4.4.2 图 6 中浓缩管加热所需温控器的可控温度范围为 0~300℃,输出电流不小于 5 A,输出功率大于 300 W。

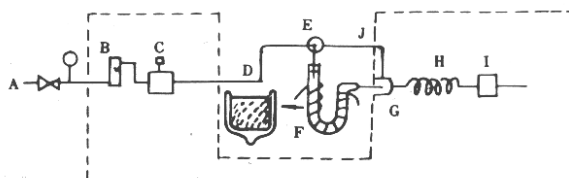


图6 样品解吸分析装置

A—载气源;B—流量计;C—流量调节器;D—液氧杯;E—气路转向阀;F—浓缩管;
G—仪器进样口;H—色谱柱;I—检测器;J—内气路

5 样品

5.1 采气瓶采样

5.1.1 环境气体样品和无组织排放源臭气样品用经真空处理的采气瓶采集。

5.1.2 采样时应注意风向和臭气强度的变化,应选择下风向指定位置恶臭气味最有代表性时采样,同一样品应平行采集2~3个。

5.1.3 采样时拔出真空瓶一侧的硅橡胶塞,使瓶内充入样品气体至常压,随即以硅橡胶塞塞住进气孔,将瓶避光运回实验室,样品需在24 h内分析。

5.2 采样袋采样

5.2.1 对于排气筒内臭气样品应以采样袋进行采集。

5.2.2 按图3的方式在排气筒取样口侧安装采样装置。

5.2.3 启动抽气泵,用排气筒内气体将采样袋清洗三次后,在1~3 min内使样品气体充满采样袋。

5.2.4 采样袋避光运回实验室分析。

5.3 样品的浓缩

5.3.1 取采集气体样品1~2 mL直接注入色谱仪分析,没有成分峰出现时,则须对气体样品中的被测成分进行浓缩处理。

5.3.2 按图5的方式将瓶内压力抽至接近负 1.0×10^5 Pa,使被测成分浓缩至浓缩管中。

5.3.3 需对采样袋中气体样品进行浓缩时,可用带流量、真空度计量的采样器取代真空泵,计量浓缩一定体积的气体样品。

6 分析操作

6.1 仪器的调整

6.1.1 气化室温度:150℃。

6.1.2 检测器温度:200℃。

6.1.3 柱温:70℃。

6.1.4 使用程序升温色谱可按下述条件设定柱箱升温程序:初始温度70℃;保持至甲硫醚出峰结束,以20℃/min升温速度升至90℃,保持至二甲二硫出峰结束并返回初始温度。

6.1.5 载气流速:氮气70 mL/min。

6.1.6 空气:50 mL/min。

6.1.7 氢气:60 mL/min。

6.2 校准

6.2.1 定量方法

外标法。

6.2.2 标准样品

6.2.2.1 硫化氢:

6.2.2.1.1 实验室制备或购置的硫化氢气体使用前要以碘量法(H_2S 被乙酸锌冰乙酸水溶液吸收,加入碘溶液将硫化锌氧化,以硫代硫酸钠滴定过量的碘)标定基准物浓度,标定结果一个月内有有效。

6.2.2.1.2 将1 L采气瓶真空处理并充入氮气至常压后,加入一定体积标定后硫化氢气体,配制成 30 mg/m^3 标准气体样品。该样品使用时配制。

6.2.2.2 甲硫醇:

6.2.2.2.1 用100 mL玻璃注射器抽取50 mL试剂瓶内甲硫醇蒸气后,再抽取50 mL重蒸苯,使其充分溶解,按6.2.2.2.2方法标定溶液中甲硫醇准确浓度并作为储备液。

6.2.2.2.2 标定方法:取储备液5 mL置入250 mL带盖三角烧瓶中,加入15 mL乙醇和15 mL 0.025 mol/L 硝酸银水溶液,振摇5 min后,加3~5 mL铁明矾 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 指示剂(在60 mL水中溶解40 g铁明矾,加20 mL 160 mol/L 硝酸后,加水至100 mL。使用前煮沸,赶去氮氧化物,加水稀释四倍),以 0.025 mol/L 硫氰酸铵滴定至淡桃色(a mL),再滴入b mL硝酸银溶液至淡桃色消失,最后滴定c mL硫氰酸铵溶液至微淡桃红色终点,根据式(1)求得甲硫醇储备液浓度。

$$C(\text{mg/mL}) = \frac{48 \times 0.025 \times (15 - a + b - c)}{5} \quad \dots\dots\dots (1)$$

此溶液在 4°C 条件放置一个月后应重新标定。

6.2.2.3 甲硫醚和二甲二硫:

分别取一定量原试剂,以苯作溶剂配制成浓度为 0.1 mg/mL 的储备液,保存期为一个月。

6.2.2.4 取一定量甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫储备液,以苯配制含量均为 $20\text{ }\mu\text{g/mL}$ 和 $2\text{ }\mu\text{g/mL}$ 二种浓度混合标液,该标液在 4°C 可保存2天。

6.2.3 线性区间检验与工作曲线绘制。

6.2.3.1 因火焰光度检测器型号、性能的差异,应根据不同浓度标准样品和不同进样体积的分析结果,用双对数坐标纸绘制完整的FPD响应特性曲线,从而根据分析的需要和响应特性曲线,确定应选择的工作曲线范围。

6.2.3.2 分别取 $0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0\text{ }\mu\text{L}$ 二种浓度甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫的混合标准样品依次注入色谱仪分析;取 $0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8\text{ mL}$ 浓度为 30 mg/m^3 硫化氢标准气体依次注入色谱仪分析,用双对数坐标纸以成分进样量对色谱峰高值绘制工作曲线,作为实测样品直接分析用工作曲线。

6.2.3.3 按6.2.2取样量分别取标准样品注入浓缩管内,按6.3.2的解吸分析程序操作,并绘制工作曲线,以此作为浓缩样品分析用工作曲线。

6.2.3.4 本标准条件的标准样品色谱图见图7。工作曲线见图8。

6.3 样品分析

6.3.1 取采气瓶或采样袋中气体 $1\sim 2\text{ mL}$ 注入色谱仪分析,在利用色谱处理机和程序升温时,同时启动各自开工按钮。

6.3.2 浓缩样品分析时按图6的方式连接浓缩管分析系统,转动气路转换阀使载气流经浓缩管至仪器进样口,待色谱基线稳定后,移去液氧杯,加热浓缩管使其在1 min内温度升至 100°C ,以开始升温时刻作为成分峰保留时间起始值,并以此作为程序升温 and 色谱处理机开工时间。

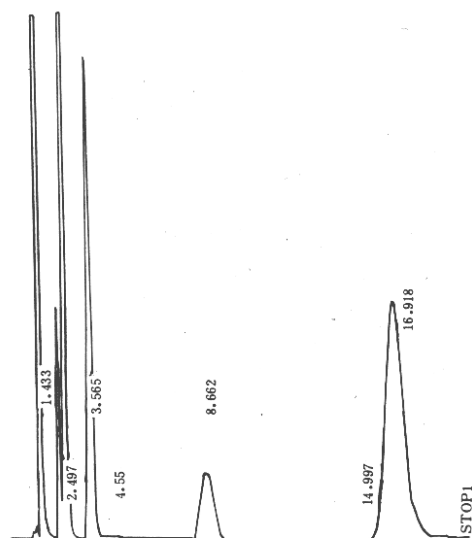


图 7 标准色谱图

按出峰顺序各峰成分为 H_2S 、 CS_2 、 CH_3SH 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 、 C_6H_6 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$

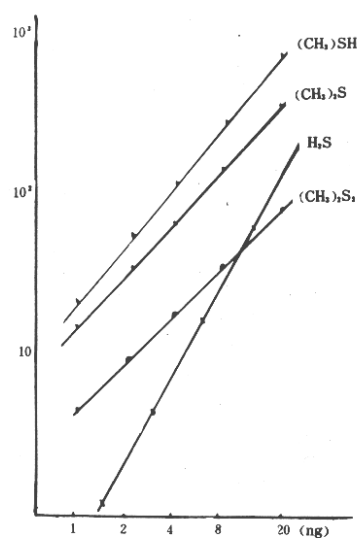


图 8 标准工作曲线

6.3.3 定性分析:根据出峰顺序和保留时间对被测成分进行定性分析。

6.3.4 定量分析:以峰的起点和终点连线作为峰底,从峰高极大值对时间轴作垂线,从峰顶至峰底间的垂线高度即为峰高。

6.3.5 结果计算:

6.3.5.1 样品绝对量计算:

从工作曲线中根据被测成分峰高值查出相应绝对量。

6.3.5.2 样品气体浓度换算:

$$C = \frac{g \times 10^{-3}}{V_{nd}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: C ——气样中硫化物组分浓度, mg/m^3 ;

g ——硫化物组分绝对量, ng ;

V_{nd} ——换算成标准状态下进样或浓缩体积, L 。

7 结果的表示

7.1 定性结果

根据标准色谱图各组分峰的保留时间确定被测样品中的组分数目及组分名称。

7.2 定量结果

7.2.1 根据 6.3.5.2 的计算结果,表示气体样品中四种硫化物成分的浓度。

7.2.2 精密度和准确度:

经五个实验室对统一样品分析,其精密度和准确度结果见下表。

统一样品测定精密度和准确度

指 标	成 分			
	硫化氢	甲硫醇	甲硫醚	二甲二硫
统一样品含量, mg/L	9.0(mg/m^3)	6.0	6.0	6.0
重复性标准偏差, mg/L	0.12(mg/m^3)	0.043	0.11	0.10
重复性相对标准偏差, %	1.4	0.7	1.9	1.7
再现性标准偏差, mg/L	0.15(mg/m^3)	0.10	0.12	0.10
再现性相对标准偏差, %	1.7	1.6	2.0	1.7
平均回收率, %	99.9	99.9	99.9	100

7.2.3 最低检出浓度:

当气相色谱仪调至本标准规定工作状态,按基线噪音的 5 倍计算,硫化氢、甲硫醚、甲硫醇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 1 L 气体样品体积计算,各自成分的方法最低检出浓度分别为 $0.2 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

8 注意事项

8.1 本项实验中使用的苯、二硫化碳、硫化氢属有毒物质,易损伤神经系统,其他所用试剂亦均属易燃、发味较大的物质,对试剂、标准样品的使用和保管要绝对注意安全。硫化氢、甲硫醇原试剂的存放温度要低于零下 20℃。

8.2 实验中使用的液态氧必须用专用容器存放,操作中要严格避免液氧溅出,确保操作人员安全。

8.3 采样瓶使用前要认真检查有无破损迹象,以免炸裂,要保证真空处理后和采样后采样瓶携带中的安全,要防止密封塞不严或脱落。

8.4 加工的浓缩管连入系统后必须无漏气现象,后部硅橡胶塞与管必须紧密结合,防止因管内压力上

升导致塞脱出。

8.5 浓度管加热解吸时要防止升温速度过快(升温电流过大)导致管局部过热从而影响管的使用寿命。

8.6 向管内加液体标样时要防止注射器针头扎入吸附剂内,要使加在石英棉后部空间的液体标样挥散后以蒸气状态流入吸附剂内。

8.7 大气中存在的 SO_2 、 CS_2 等对测定无干扰。

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由沈阳环境科学研究所主编。

本标准主要起草人荆治严、韩庆莉、杨杰、王凤芹、冯晓斌。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。