

应用简报 032

使用在线和离线 TD-GC 分析含硫化合物

应用简报

MARKES
international

摘要

本应用简报展示了 Markes 公司的热脱附技术适合用于混标和实际样品中痕量含硫化合物的检测。

前言

含硫化合物具有难闻的刺鼻气味，在低浓度下也可闻到。这些化合物很难分析，因为遇热易分解（对高温敏感），特别是遇到金属类更不稳定。另外，一些目标含硫化合物的挥发性很强，例如硫化氢和甲硫醇。

对痕量含硫化合物的检测在许多空气监测应用中至关重要，包括：

- 工业排放测试
- 环境异味监测，例如来自污水处理厂和垃圾填埋场的异味气体
- 毒性化合物如二硫化碳 (CS_2) 暴露的健康和安全监测
- 香精香料测试
- 食品研究，例如食品保质期测试和异味分析

热脱附 (TD) 是分析痕量气体样品的理想技术。其包括分析物的浓缩和有效转移/进样到 GC 分析系统内。样品可以通过吸附管或采样罐采集，然后在 TD-GC 上离线分析。也可以将空气/气体样品直接抽取到 TD-GC 系统内进行在线分析。



Agilent Technologies

2016 年 5 月，Markes International 公司推出了 xr 系列热脱附仪，能够提供更强的重新收集能力、更宽的分析范围和更高的可靠性。

在线或采样罐分析

在线分析是实时监测气体浓度变化的首选方法。当目标化合物挥发性太强而不能用吸附管在室温下采集时（例如硫化氢），则需要使用在线或采样罐分析。

以下在线 TD-GC 方法是为了应对韩国 2005 年 2 月开始实施的异味管理规范而开发的 [1]。该规范规定了四种含硫化合物的浓度上限（表 1）。

表 1. 含硫化合物浓度上限规定（韩国异味规范）

化合物	工业区域 (ppb)	其他区域 (ppb)
硫化氢	60	20
甲硫醇	4	2
二甲硫醚	50	10
二甲基二硫醚	30	9

分析条件

将 Markes International 的 UNITY–Air Server 系统连接到配置脉冲式火焰光度检测器 (PFPD) 的气相色谱上。图 1 给出了系统配置示意图。

请注意，要将采样流速保持高于 50 mL/min，流路温度低于 100 °C 以防止这些不稳定分析物发生降解或损失，这一点十分重要。同样关键的是整个流路要尽可能短，内径尽可能窄，并且完全由惰性材料（例如 PTFE 或石英）构成。

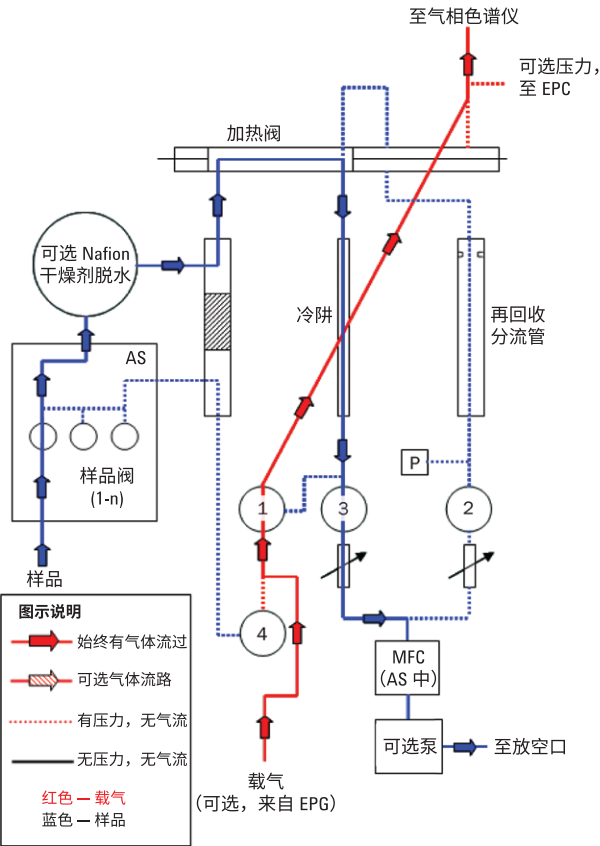


图 1. UNITY–Air Server 系统配置示意图

分析条件

参数	数值
TD (UNITY–Air Server)	
采样体积:	100-500 mL，流速为 50 mL/min（关键）
Nafion 干燥剂:	串联
聚焦阱:	石墨化炭黑/硅胶
聚焦阱低温:	-15 °C
聚焦阱高温:	250 °C
保持时间:	5 min
气路温度:	80 °C（关键）
GC	
色谱柱:	VF-1 MS, 60 m × 0.32 mm, 5.0 μm
色谱柱流速:	2.0 mL/min
GC 柱温箱:	60 °C（5 min），然后以 8 °C/min 升至 200 °C
PFPD（平方根函数）	
燃气:	空气 1: 17 mL/min 空气 2: 10 mL/min H ₂ : 14 mL/min
温度:	200 °C（S 滤光片）

校准

图 2 显示了 10 ppb 和 20 ppb 标气以及典型的 QA/QC 检验样品的分析结果。

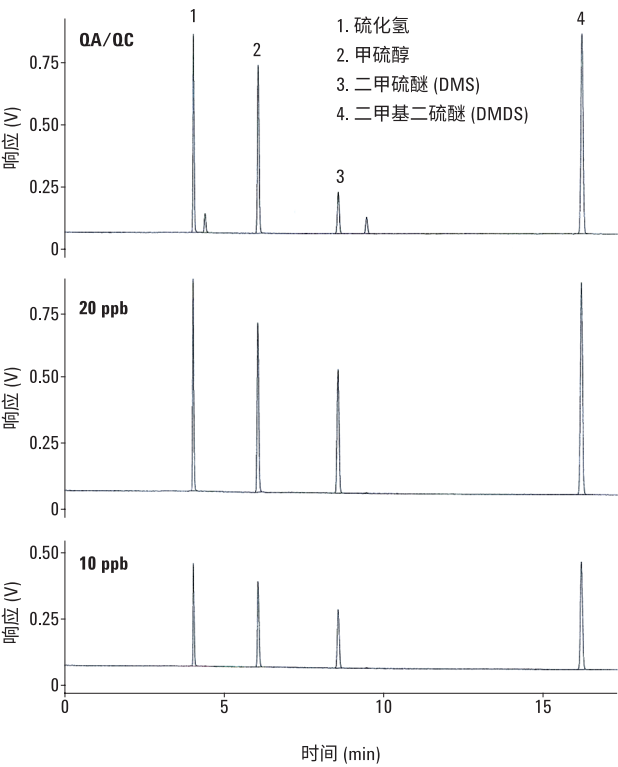


图 2. 10 ppb 和 20 ppb 校准标样以及 QA/QC 检验样品的在线色谱图

检测限 [2]

硫化氢、甲硫醇和二甲硫醚可达到的最低检测限为 0.15 ppb，二甲基二硫醚为 0.10 ppb。这些检测限采用 200 mL 的样品体积以及 4:1 的分流比条件获得。

线性

每个化合物的线性是通过 UNITY–Air Server–GC 分析系统测试得到的（表 2）。样品体积为 100 mL，分流比约为 13:1。

表 2. 韩国异味规范中规定的四种含硫化合物的线性数据

化合物	峰面积				线性 (r)
	0 ppb	20 ppb	40 ppb	100 ppb	
硫化氢	0	82438	218215	619303	0.9973
甲硫醇	0	176790	370921	949516	0.9983
二甲硫醚	0	166279	345939	864878	0.9999
二甲基二硫醚	0	318125	639442	1479555	0.9993

重现性

对三种浓度的校准气体各进行 10 次进样，以获得数据重现性结果（见附录中的表 A1）。样品体积为 100 mL，分流比约为 13:1。

所有四种化合物在三种浓度范围均表现出卓越的重现性。对于 40 ppb 和 100 ppb 的标气，所有四种化合物的 RSD 值均低于 1.8%。此结果同样适用于 20 ppb 的标气，除了硫化氢的 RSD 值稍高 (4.1%)。

回收率 [3]

在不同的相对湿度条件下（使用净化的氮气）对回收率进行评估，调查此方法结果是否会发生偏移（表 3）。将每个结果与相同分流模式下相同质量的分析物直接进样到气相色谱中所得结果进行对比。

表 3. 不同相对湿度条件下的热脱附回收率

化合物	相对湿度 (%)	回收率 (3 次重复测定平均值) (%)
硫化氢	0	103
	60	98
	80	93
甲硫醇	0	114
	60	113
	80	108
二甲硫醚	0	110
	60	109
	80	107
二甲基二硫醚	0	115
	60	114
	80	108

韩国气味监测网数据

常规现场操作很好地重现了方法开发过程中所显示的优异分析性能。

报告 [4] 显示了采用在线气味监测系统 (UNITY–Air Server–GC) 在韩国 7 个城市得到的监测数据，结果显示：

- 峰面积精度均低于 10% RSD 的参考值，硫化氢在所有实验室的 RSD 值均介于 0.5% 和 4.3% 之间
- 稳定的保留时间：所有化合物在所有现场监测点的 RSD 值均小于 0.1%
- 所有分析物均有良好的回收率，极易挥发的组分（硫化氢）在所有情况下回收率均大于 87%，远高于 80% 的性能标准

结果与讨论

在实验室试验和随后的现场操作中都获得了出色的系统性能数据，清楚地展示了 UNITY–Air Server 流路的惰性性能。

结果还显示出此系统适用于极易挥发的含硫化合物（例如硫化氢）检测，在采样中没有穿透，在分析中也没有损失。

用吸附管离线分析

用吸附管离线监测包括主动或被动采集气样到吸附管，吸附管内可填充一种或多种吸附剂，以适用于捕获/保留一定挥发范围的目标化合物。由于含硫化合物的不稳定性，建议本应用中使用特别设计的带惰性涂层的吸附管。该吸附管通常填充有两种惰性吸附剂，经过设计以能够保留挥发范围较大的含硫化合物。请注意，硫化氢在室温下不能使用吸附管可靠采集。

通过对含硫化合物标准溶液和填埋气进行分析，展示了 Markes 公司的热脱附仪和带惰性涂层的吸附管具有良好的性能。

硫化物标准品的分析

标准溶液（以 1% 溶于甲醇）包含甲硫醇、二甲硫醚、乙醛、二甲基二硫醚和苯乙烯。使用 Markes 公司的 Calibration Solution Loading Rig (CSLR)，通入 50 mL/min 流速的氦气，将三种不同体积的样品（0.5 μ L、1 μ L 和 2 μ L）注入吸附管。样品通过 UNITY 热脱附仪与 GC/MS 进行脱附分析。

分析条件

参数	数值
TD (UNITY)	
预吹扫时间：	0.5 min（分流和在线聚焦）
一级脱附：	200 °C，持续 3 min（分流）
聚焦阱低温：	-10 °C
聚焦阱热脱附：	200 °C，持续 3 min（分流）
聚焦阱：	U-T6SUL（多孔聚合物 — 碳分子筛）
气路温度：	80 °C
载气压力：	10 psi
脱附流速：	3 mL/min
分流流速：	45 mL/min
分流比：	约 400:1
气相色谱	
色谱柱：	GS-Gaspro, 30 m \times 0.32 mm
色谱柱流速：	约 2 mL/min
始温：	60 °C 保持 0 min
末温：	220 °C 保持 6 min
升温速率：	10 °C/min
质谱	
离子源温度：	230 °C
四极杆温度：	150 °C
传输线温度：	150 °C
质量数扫描范围	<i>m/z</i> 25-350

图 3 显示了不同注射体积的标准溶液得到的色谱图。

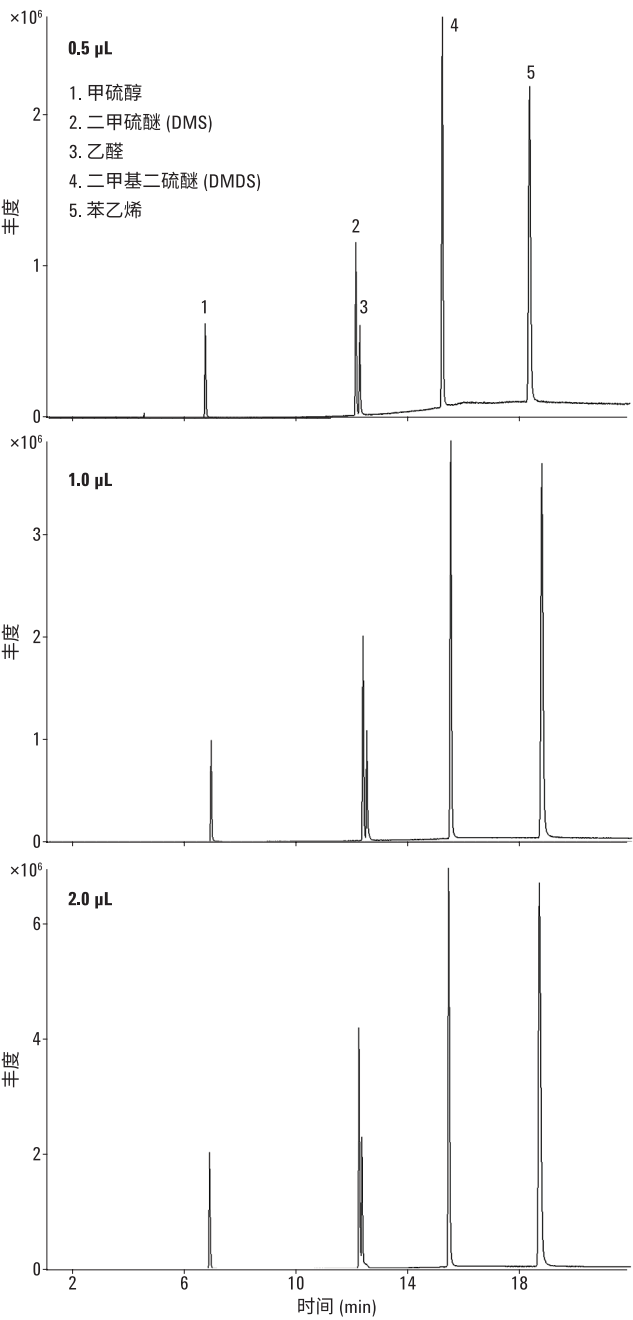


图 3. 同一标准溶液三种不同注射体积的分析结果

线性

图 4 显示了线性关系。所有四种含硫化合物均呈线性。

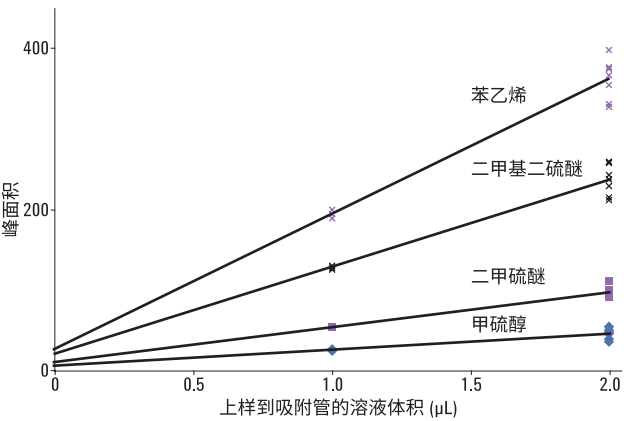


图 4. 样品混合物中每种组分的峰面积与样品体积

检测限

图 5 显示了 2 ng 标样的提取离子色谱图。等同于大约 1 L 空气中 2 ppb 的浓度。此浓度接近于甲硫醇在这些分析条件下的最低检测限 (MDL)。但是二甲硫醚和二甲基二硫醚的 MDL 仅为该浓度的 1/5，也就是 1 L 气样中 0.4 ppb。

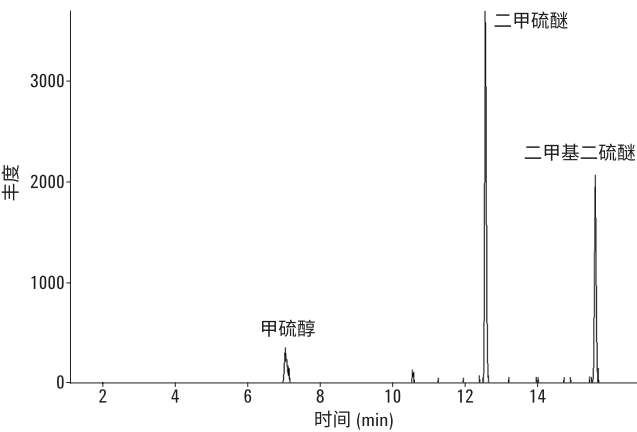


图 5. 2 ng 标准溶液（等同于 1 L 空气中 2 ppb 浓度）的提取离子色谱图

填埋气中含硫化合物的分析

欧洲垃圾填埋的相关法规（EC 指令 — 1999/31/EC）规定了填埋场的气味和有害气体浓度。该法规要求对填埋气排放中的主要污染物浓度进行测量，包括下列含硫化合物：

- 甲硫醇
- 乙硫醇
- 丙硫醇
- 丁硫醇
- 二硫化碳
- 二甲硫醚
- 二甲基二硫醚

英国规定了符合该指令中监测要求的标准采样与分析方法 [5]。即主动采集小体积（约 100 mL）的填埋气到带惰性涂层的吸附管中，再使用 TD-GC/MS 进行分析。请注意此方法不能用于监测硫化氢。

填埋气本身的特点对采集气样到吸附管并进行 TD-GC 分析带来了许多难题。其中包括气体的湿度和反应活性。

湿度

填埋气一般湿度和温度较高，会给采样与分析带来困难。关键是要保证吸附管在采样前平衡到与填埋气相同的温度，并使所有的采样气路尽可能地短。

如果采样时吸附管的温度比样品气体低，湿气中的水分会发生冷凝进而导致采样过程发生穿透，降低分析过程的脱附效率。

反应活性

目标化合物的不稳定性要求使用惰性采样管和吸附剂（注意不是所有的玻璃吸附管都适用于含硫化合物分析）。所用的吸附剂还必须与所有化合物的挥发范围一致。由 Tenax TA（适用于捕获低挥发性的化合物，例如苯）和 UniCarb（碳分子筛吸附剂，适用于捕获挥发性化合物，例如甲硫醇）共同组成的吸附剂，填充在带惰性涂层的不锈钢管上，经英国环境局测试显示脱附效果良好。这两种吸附剂均惰性良好，且背景噪音低。

如需了解更多有关填埋气化合物分析的信息，请查看应用简报 047。

填埋气分析的实用建议

为了减少捕获在吸附管上的水汽并简化采样过程，收集样品时通常使用较大的气体注射器抽取 100 mL 的填埋气到吸附管上。在分析前对吸附管进行干吹扫。对样品管干吹扫只需从采样端以约 50 mL/min 的速率通入一定体积（通常约 400 mL）的纯净、干燥气体或惰性气体。干吹扫过程中，不要超过任何保留分析物的穿透体积。

由于含硫化合物的不稳定性和吸附管装填的两种吸附剂（即弱吸附剂后接超强吸附剂）的特点，采样后对吸附管在 4 天内尽快进行分析至关重要。

图 6 和图 7 显示了分析结果色谱图。

分析条件

参数	数值
TD (UNITY)	
预吹扫时间:	1 min (分流) — 包括冷阱
一级脱附 1:	200 °C, 持续 5 min (分流)
一级脱附 2:	300 °C, 持续 5 min (分流)
聚焦阱低温:	30 °C
聚焦阱热脱附:	220 °C (40 °C/s 的速度), 持续 5 min (分流)
聚焦阱:	U-T6SUL (多孔聚合物 — 碳分子筛)
气路温度:	120 °C
载气压力:	25 psi
脱附流速:	20 mL/min
分流流速:	80 mL/min
分流比:	约 100:1

参数	数值
GC	
色谱柱:	DBVRX, 60 m × 0.25 mm, 1.4 µm
色谱柱流速:	约 1 mL/min
初温:	40 °C
末温:	225 °C
升温速率:	10 °C/min
MS	
模式:	扫描
质量范围:	<i>m/z</i> 35-260
阈值:	50
速率:	扫描 3.25 次/s

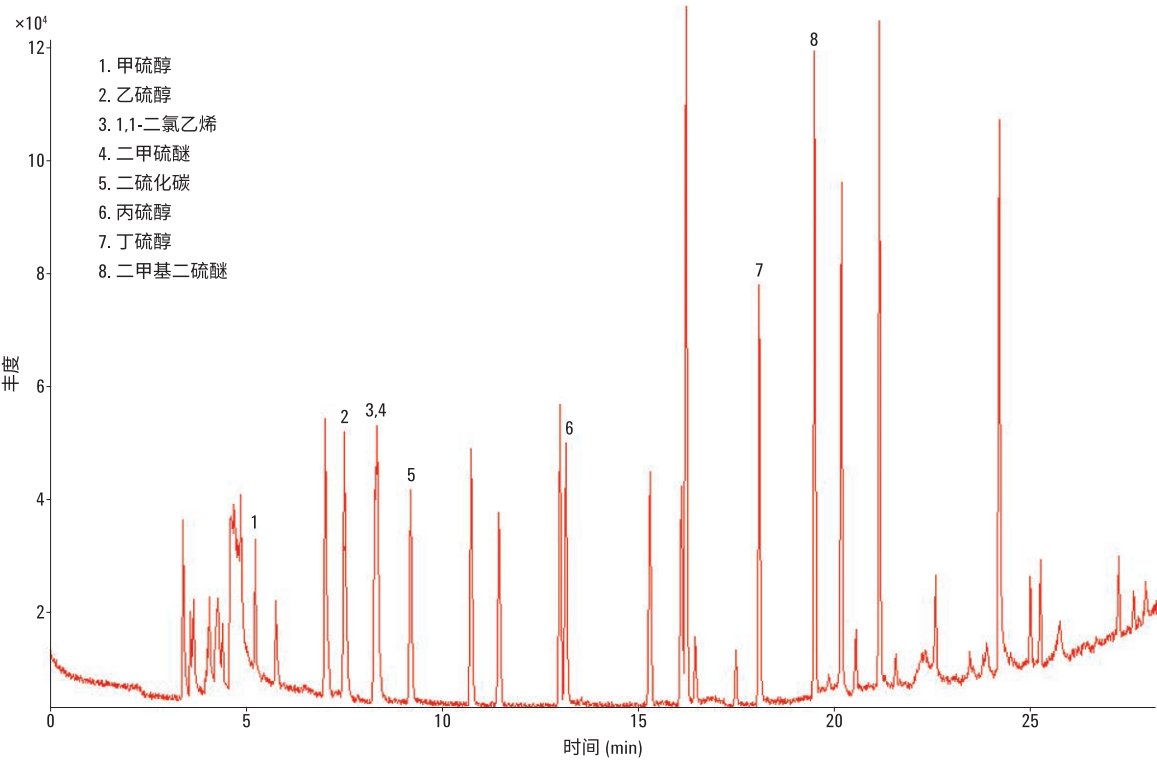


图 6. 1 µL 的 50 ppm 混标气体（每种成分大约 50 ng）分析结果显示了填埋气清单中七种主要的含硫化合物（和 1,1-二氯乙烷）

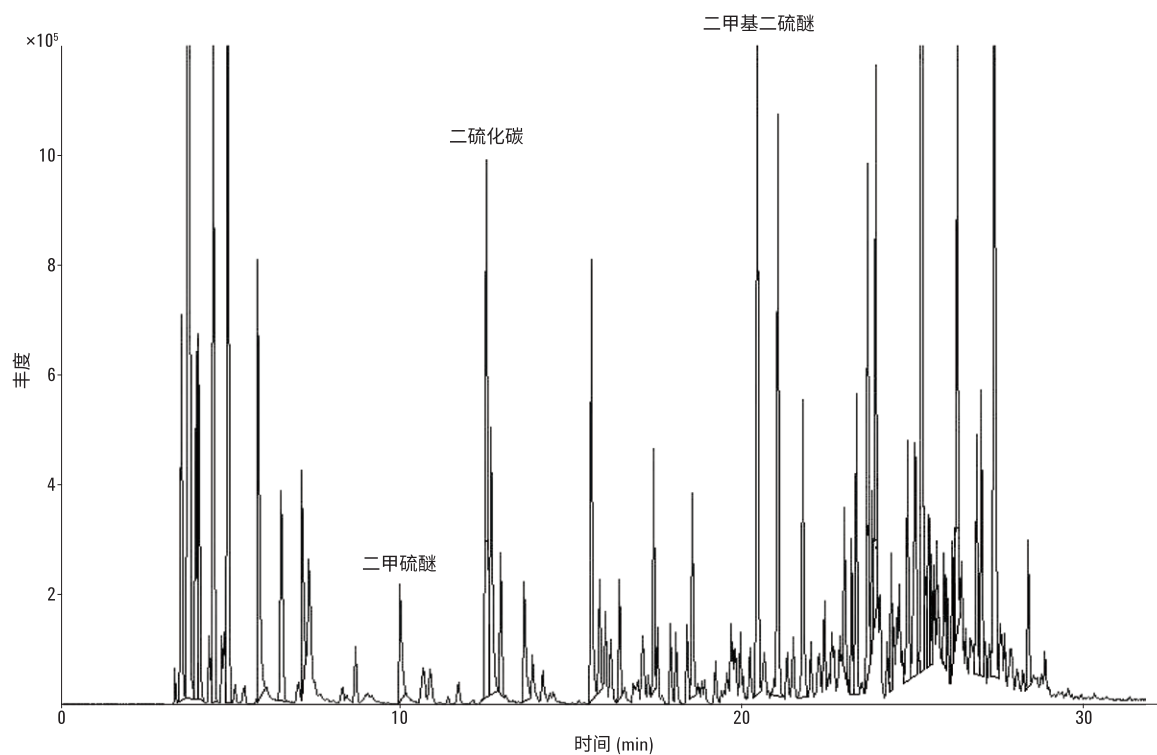


图 7. 100 mL 填埋气样品分析结果显示了对三种主要含硫化合物的痕量水平的检测

结论

本文证实了 Markes 公司的热脱附技术适用于对标气和实际样品中痕量含硫化合物进行在线和离线监测。主要得益于该系统的以下关键特性：

- **完全惰性的样品气路：**（即完全由石英、熔融石英和带惰性涂层的不锈钢构成）。有些热脱附系统中，加热的阀接头是金属，可引起含硫化合物分解，导致分析方法失效
- **低温的阀和气路：**（80-120°C）。一些热脱附仪的最低气路温度为 150°C，该温度对于监测反应活性较强的硫化物来说过高
- **使用专门用于定量捕获和释放目标含硫化合物的聚焦技术**

对于使用符合标准方法的吸附管离线监测含硫化合物，尽快将样品转移到实验室并在几天之内分析也是十分重要的。

致谢

Markes International 非常感谢 Kim 教授和 ITC21 对本应用简报给予的帮助。

参考文献

1. Method developed by Professor K.-H. Kim of Sejong University, Seoul, South Korea and ITC21, Seongnam City, South Korea
2. Kim, K.-H. Some insights into the gas chromatographic determination of reduced sulfur compounds (RSCs) in air. *Environmental Science & Technology* **2005**, 39, 6765-6769, <http://dx.doi.org/10.1021/es050497i>
3. Kim, K.-H.; Ju, D.-W.; Joo, S.-W. The evaluation of recovery rate associated with the use of thermal desorption systems for the analysis of atmospheric reduced sulfur compounds (RSC) using the GC/PFPD method, *Talanta*, 2005, 67:955–959, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2005.04.048>
4. Li, K.; *et al.* A study of quality assurance/quality control between institutions for reduced sulfur compounds in the ambient air using cryofocusing thermal desorber with GC/PFPD. *Korean Journal of Odor Research and Engineering* **2007**, 6, 33-39
5. LFTGN 04: Monitoring trace components in landfill gas, UK Environment Agency, www.gov.uk/government/publications/monitoring-trace-components-in-landfill-gas-lftgn-04

商标

Air Server™, CSLR™, UniCarb™ 和 UNITY™ 为 Markes International 的注册商标。

Tenax® 是荷兰 Buchem B.V. 公司的注册商标。

附录

表 A1. 10 次重复进样的数据重现性

20 ppb

化合物	进样次数										平均值	SD	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
硫化氢	76460	79036	82056	80372	82262	83807	83113	85978	83025	88271	82438	3350	4.1
甲硫醇	178052	182005	180246	174585	174370	180054	175625	172700	176003	174257	176790	3113	1.8
二甲硫醚	165430	165550	167582	166836	164237	167215	167313	167183	167147	164300	166279	1285	0.8
二甲基二硫醚	322276	320646	321332	314792	319151	317320	315838	314978	318441	316475	318125	2680	0.8

40 ppb

化合物	进样次数										平均值	SD	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
硫化氢	214768	214999	218966	219496	219740	217208	216217	222580	220169	218003	218215	2465	1.1
甲硫醇	375418	371806	370029	370483	374777	372415	370784	368924	367694	36680	370921	2786	0.8
二甲硫醚	341996	337985	345363	345658	343218	348081	347328	351048	348833	349884	345939	3989	1.2
二甲基二硫醚	642067	633164	637461	641081	644071	643528	644157	634946	641445	632500	639442	4542	0.7

100 ppb

化合物	进样次数										平均值	SD	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
硫化氢	607029	602222	621621	614785	615481	621670	618770	627965	629519	633963	619303	9905	1.6
甲硫醇	950364	649117	953585	942689	944820	954597	942524	951135	956390	949935	949516	4840	0.5
二甲硫醚	857252	852854	862116	862870	862856	872753	866397	869007	870955	871724	864878	6529	0.8
二甲基二硫醚	1484243	1480388	1479072	1475582	1483793	1491751	1478730	1473567	1475154	1473266	1479555	5782	0.4

更多信息

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2017
2017 年 7 月 5 日，中国印刷
5991-8233CHCN



Agilent Technologies