



移动扫码阅读

高旭辉,郭峰,陶亚南,等.热脱附气相色谱法检测环境空气中痕量二氧化硫研究[J].能源环境保护, 2021, 35(6):49-54.

GAO Xuhui, GUO Feng, TAO Yanan, et al. Determination of trace SO<sub>2</sub> in ambient air by thermal desorption gas chromatography[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(6):49-54.

# 热脱附气相色谱法检测环境空气中痕量二氧化硫研究

高旭辉<sup>1</sup>, 郭峰<sup>2</sup>, 陶亚南<sup>2</sup>, 吉雪梅<sup>1</sup>, 靳建辉<sup>1</sup>, 李域<sup>1</sup>

(1.陕西省计量科学研究院,陕西西安710100;2.陕西省环境监测中心站,陕西西安710054)

**摘要:**利用热脱附气相色谱法吸附富集环境空气中的痕量二氧化硫,样品经过填充Tenax TA的热脱附管并以200 mL/min流速吸附10 min,在300℃进行脱附后进入气相色谱仪,采用火焰光度检测器,以氮中二氧化硫标准气体建立标准曲线进行定量。结果表明:二氧化硫线性范围为47.0~960 nmol/mol,定量重复性为6.6%,检测限为3.1 nmol/mol,线性相关系数 $r$ 为0.998 3,无机硫化物和其他无机气体杂质均不干扰检测;与大气自动站痕量二氧化硫监测结果之间线性相关系数 $r$ 为0.91,监测值与分析值随时间的变化趋势无显著性差异。

**关键词:**热脱附;气相色谱法;环境空气;痕量气体;二氧化硫

中图分类号:X831

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)06-0049-06

## Determination of trace SO<sub>2</sub> in ambient air by thermal desorption gas chromatography

GAO Xuhui<sup>1</sup>, GUO Feng<sup>2</sup>, TAO Ya'nan<sup>2</sup>, JI Xuemei<sup>1</sup>, JIN Jianhui<sup>1</sup>, LI Yu<sup>1</sup>

(1. Shaanxi Institute of Metrology Science, Xi'an 710100, China; 2. Shaanxi Environmental Monitoring Center Station, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** Trace sulfur dioxide in ambient air was adsorbed and enriched by thermal desorption gas chromatography. The sample passed through a thermal desorption tube filled with Tenax TA at a flow rate of 200 mL/min for 10 minutes. After desorption at 300 °C, the sample was sent to the gas chromatograph and detected by flame photometric detector. The standard curve was established with sulfur dioxide standard gas in nitrogen for quantitative analysis. The results showed that the linear range of sulfur dioxide was 47.0~960 nmol/mol and the quantitative repeatability was 6.6%. The detection limit was 3.1 nmol/mol and the linear correlation coefficient ( $r$ ) was 0.998 3. Inorganic sulfide and other inorganic gas did not interfere with the detection. The linear correlation coefficient ( $r$ ) between this detection results and the trace sulfur dioxide monitoring results of the atmospheric automatic station was 0.91. There was no significant difference between the variation of monitoring values and the analysis values with time.

**Key Words:** Thermal desorption; Gas chromatography; Ambient air; Trace gas; Sulfur dioxide

## 0 引言

二氧化硫是一种无色有刺激性的气体,是大气中最常见和最主要的污染物之一。二氧化硫具有较强的化学活性,会刺激人的呼吸道,引发肺炎等疾病;会腐蚀多种金属和碳酸盐类建材,危害建

筑物和机械安全;会与多种染料、颜料反应,造成衣物、艺术品褪色毁坏。近年来,随着对大气污染形成机理研究的不断深入,人们认识到二氧化硫还是形成大气二次污染的重要前体物<sup>[1]</sup>。大气中的二氧化硫主要来源于含硫矿物和化石燃料的燃烧过程,以及火山喷发和有机物腐烂等自然过程。

收稿日期:2021-07-10;责任编辑:蒋雯婷

基金项目:陕西省重点研发计划资助项目(2017SF-390)

第一作者简介:高旭辉(1977-),男,陕西西安人,高级工程师,主要研究方向为化学计量与检验检测。E-mail:6166235@qq.com

为了降低二氧化硫对生产和生活的影响,我国对环境空气中的二氧化硫浓度进行了严格的控制<sup>[2]</sup>。随着生态环境保护技术的不断进步和减排控制措施的逐步落实,环境空气中的二氧化硫浓度呈现逐步下降的趋势<sup>[3-4]</sup>。

目前,环境空气中二氧化硫的标准检测方法主要有 HJ 482—2009《甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》<sup>[5]</sup>(检测下限 0.007 mg/m<sup>3</sup>,定量下限 0.028 mg/m<sup>3</sup>)、HJ 483—2009《四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》<sup>[6]</sup>(检测下限 0.005 mg/m<sup>3</sup>,定量下限 0.020 mg/m<sup>3</sup>)等。在这些标准方法执行过程中,也暴露出了试剂毒性强<sup>[7]</sup>、造成二次污染<sup>[8]</sup>、配制过程繁琐<sup>[9]</sup>、样品测定干扰多<sup>[10-11]</sup>、现场采样时间长<sup>[12]</sup>等问题和不足。近年来,为了适应当前环境空气二氧化硫检测的需要,多家机构开展了基于仪器分析的新检测方法研究<sup>[13-14]</sup>,赵燕军等用离子色谱法测定气体中痕量二氧化硫,检测限可达 0.1 μg/L<sup>[15]</sup>;张永谦等用离子迁移谱法检测分析二氧化硫,检测下限为 3.2×10<sup>-9</sup>(0.009 mg/m<sup>3</sup>),定量下限为 0.2×10<sup>-6</sup>(0.56 mg/m<sup>3</sup>)<sup>[16]</sup>。

为有效地提高检测方法的灵敏度,可以通过适当的采样方式对环境空气中二氧化硫进行吸附和富集后进行测定。富集方式通常可以分为物理吸附法和化学转化法,前者是用分子筛、活性炭等多孔材料将二氧化硫吸附<sup>[17]</sup>,用气相色谱仪或气相色谱质谱联用仪进行测定<sup>[18]</sup>,后者是将二氧化硫转化为硫酸盐,用离子色谱法<sup>[19]</sup>或电位滴定法<sup>[20]</sup>进行测定,或转化为亚硫酸盐,用荧光光度法进行测定<sup>[21]</sup>。

气相色谱法理论成熟,结构简单,重复性和稳定性好,广泛应用于痕量气体的定量分析<sup>[22]</sup>。本研究采用热脱附装置对环境空气中的痕量二氧化硫进行富集,通过气相色谱仪分离后经火焰光度检测器检测,方法灵敏度高、选择性好,并与大气自动站同期监测结果进行比较,二者相关性的一致性较好。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

7890 型气相色谱仪,配备火焰光度检测器(FPD),美国 Agilent 公司,配备 Gas Pro 键合硅胶多孔层开管柱,内径 0.32 mm,长度 30 m,仪器气路系统经过钝化处理,满足硫化物检测需求;

TM300 型热脱附仪,美国 Pekin Elmer 公司;

不锈钢热脱附管,直径 6.35 mm,长度 88.9 mm,内填 0.2 g 聚 2,6-二苯基-1,4-苯醚(Tenax TA,粒径 0.32~0.42 mm,60~80 目);

恒流大气采样器,四川中测标物科技有限公司,流量范围 0~1 L/min;

气体稀释装置,美国 Environment 公司,质量流量控制范围 0.01~1.0 L/min,流量稳定性±2%;

氮气中无机硫混合气体标准物质,含硫化氢(H<sub>2</sub>S)5 μmol/mol,氧硫化碳(COS)20 μmol/mol,二硫化碳(CS<sub>2</sub>)10 μmol/mol,二氧化硫(SO<sub>2</sub>)20 μmol/mol,中国测试技术研究院;

氮气中二氧化硫气体系列标准物质,二氧化硫含量分别为 47.0、97.5、489、960 nmol/mol,液化空气(上海)压缩气体有限公司。

### 1.2 仪器工作条件

#### 1.2.1 气相色谱仪工作条件

载气为高纯氮气,柱流速 2 mL/min。火焰光度检测器温度 200 °C,燃气为氢气,流量 50 mL/min,助燃气为空气,流量 60 mL/min。

#### 1.2.2 热脱附仪工作条件

采用二级热脱附方式。一级脱附温度为 280 °C;二级脱附冷阱温度为-20 °C,升温速率 40 °C/s,脱附温度 300 °C;传输温度 150 °C。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 标准试样的制备

将氮气中二氧化硫气体系列标准物质分别经减压后接入气体稀释装置,设定气体流速为 200 mL/min,用吸附管吸附 10 min,直接进入热脱附仪中进行测定。标准试样的制备方式如图 1(a)所示。

#### 1.3.2 被测样品的制备

将吸附管与大气采样器相连接,设定采样流量为 200 mL/min,采样时间 10 min,直接进入热脱附仪中进行测定。被测样品的制备方式如图 1(b)所示。

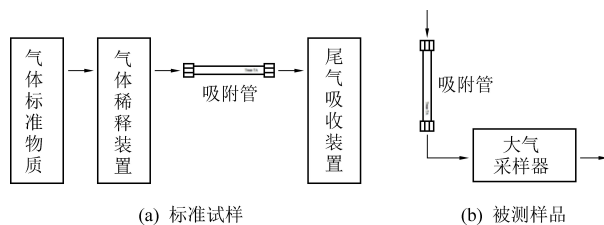


图 1 标准试样和被测样品的制备

### Fig.1 Preparation of standard sample and tested sample

#### 1.3.3 二氧化硫的测定

吸附有二氧化硫的吸附管立即在热脱附仪中

脱附,二氧化硫组分进入气相色谱仪,经分离后进入火焰光度检测器,以组分保留时间定性,响应值(峰高)定量。二氧化硫物质的量分数与其在检测器上响应值的平方根成正比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析条件的选择

#### 2.1.1 色谱柱和检测器的选择

本检测方法选用带有火焰光度检测器的气相色谱仪,只对含硫化合物有特征响应,对常见气体杂质如一氧化碳 CO、二氧化碳 CO<sub>2</sub>、甲烷 CH<sub>4</sub>等均无响应。对无机硫混合气体标准物质(硫化氢 H<sub>2</sub>S、氧硫化碳 COS、二硫化碳 CS<sub>2</sub>、二氧化硫 SO<sub>2</sub>)直接进样分析,其结果如图 2 和表 1 所示,各相邻组分分离度均大于 1.2,对二氧化硫的测定无干扰。

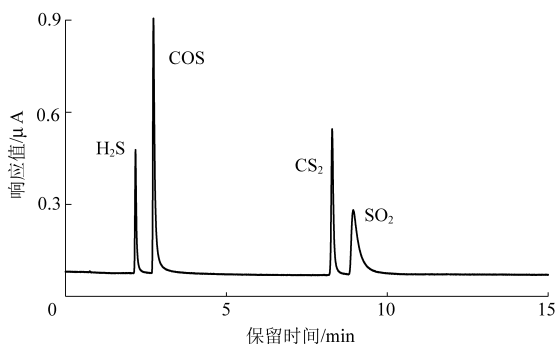


图 2 无机硫混合气体分析色谱图

Fig.2 Analysis chromatogram of inorganic sulfur mixed gas

表 1 无机硫混合气体分析结果

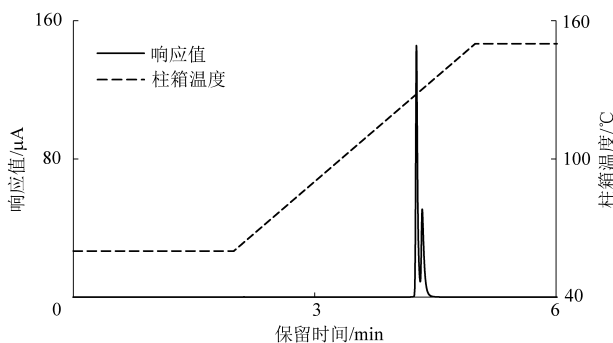
Table 1 Analysis results of inorganic sulfur mixed gas

序号	化合物	保留时间/min	塔板数	分离度
1	H <sub>2</sub> S	2.18	13 445	/
2	COS	2.73	13 683	6.60
3	CS <sub>2</sub>	8.29	81 455	52.90
4	SO <sub>2</sub>	8.94	9 152	2.67

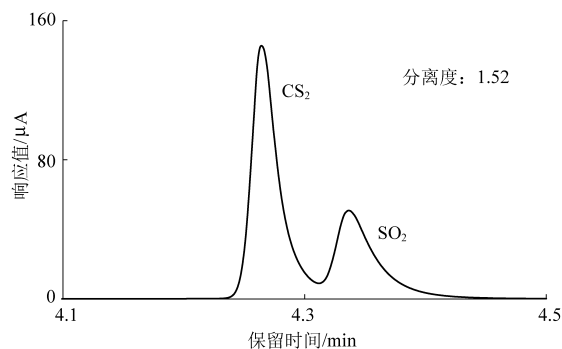
#### 2.1.2 硫化物吸附效果试验和色谱升温程序的优化

按照 1.3.1 的方法吸附氮中无机硫混合气体标准物质制备硫化物混合标准试样(吸附时间 1 min),按照 1.3.3 的方法进样分析,硫化氢和氧硫化碳未出峰,表明在此吸附条件下硫化氢和氧硫化碳未被 Tenax TA 吸附剂吸附。

经试验和优化,选定色谱升温程序如图 3 所示,二氧化硫的保留时间可以缩短到 5 min 以内,与二硫化碳可以较好地分离。



(a) 色谱图和升温程序



(b) 分离效果图

图 3 色谱升温程序及色谱图

Fig.3 Chromatographic temperature program and chromatogram

#### 2.1.3 吸附时间的选择

选择不同的吸附(采样)时间,按照 2.1.2 的分析条件进行分析物质的量分数为 97.5 nmol/mol 的二氧化硫气体标准物质,得到吸附(采样)时间  $t$  与检测器响应峰高  $h$  的关系如图 4 所示。

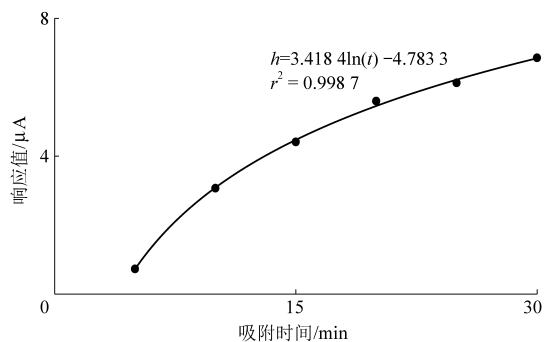


图 4 吸附时间与响应值关系图

Fig.4 Relationship between adsorption time and response value

由图 4 可以看出,对于同一浓度的二氧化硫气体样品,其吸附时间与检测器响应值之间呈对数关系。考虑到总分析时间及标准气体的消耗等因素,本文选用吸附时间为 10 min。

#### 2.2 测量结果的重复性

选用二氧化硫物质的量分数为 489 nmol/mol

的气体标准物质,按照 2.1 中的分析条件进行 6 次重复分析,得到保留时间的相对标准偏差为 0.1%,

响应值(峰高)的相对标准偏差为 6.6%。

表 2 测量结果的重复性

Table 2 Measurement repeatability

分析次数	1	2	3	4	5	6	RSD
保留时间/min	4.328	4.332	4.333	4.332	4.334	4.335	0.1%
响应值/ $\mu\text{A}$	35.57	37.94	39.87	36.15	39.16	33.37	6.6%

### 2.3 分析方法的线性测量范围

选用不同物质的量分数的氮中二氧化硫标准物质进行分析,每种标准物质重复测定 2 次,以最小二乘法计算二氧化硫峰高平均值  $h$  的平方根与物质的量分数  $c$  之间的线性关系,如式(1)所示,得到校准曲线,如图 5 所示。

$$c = 78.35 \cdot h^{0.5} \quad (1)$$

其线性范围为 47.0~960 nmol/mol,线性相关系数为  $r=0.9983$ 。

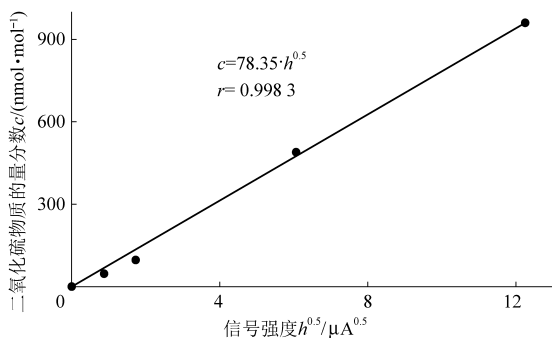


图 5 校准曲线

Fig.5 Calibration curve

### 2.4 空白值检测和方法检测限

用高纯氮气按照 2.1.4 中的分析条件进行分析,得到色谱图如图 6 所示,以峰-峰计噪声  $n$  为 0.001 13  $\mu\text{A}$ 。

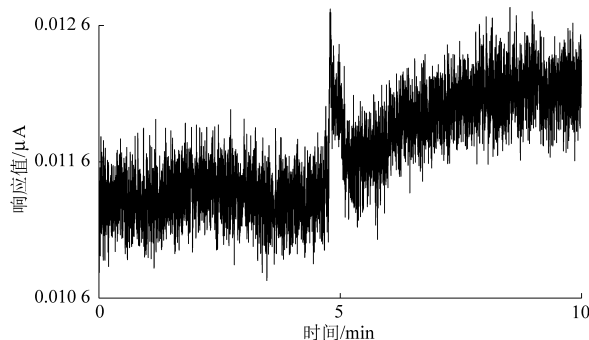


图 6 空白值检测

Fig.6 Detection of blank value

式(2)为计算分析方法的检测限:

$$D = c \sqrt{\frac{3n}{h}} = 3.1 \text{ nmol/mol} \quad (2)$$

式中,  $c$  为低浓度气体标准物质中二氧化硫的物质的量分数 (47.0 nmol/mol),  $h$  为峰高平均值 (0.766  $\mu\text{A}$ ),  $n$  是峰-峰噪声值 (0.001 13  $\mu\text{A}$ )。

### 2.5 与大气自动站监测结果的对比

按照 1.3.2 中被测样品的制备方法,采用热脱附气相色谱法在 63 天内对某大气自动站附近的空气进行了 13 次采样分析,并与自动站同期监测结果进行了对比,如表 3 所示。

表 3 监测值与分析值对比

Table 3 Comparison of monitoring values and analysis values

监测时间/d	0	3	14	17	19	21	30	32	35	38	48	56	63
天气	多云	霾	小雨	中雨	小雨	晴	晴	晴	霾	多云	多云	多云	晴
气温/ $^{\circ}\text{C}$	11	14	15	15	12	18	23	22	20	22	26	22	29
湿度/%RH	62	53	79	89	93	56	57	45	54	78	45	77	46
气压/hPa	979	979	960	957	968	967	955	955	958	949	963	956	956
监测结果/ $(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	14	10	7	8	4	6	5	4	9	4	5	5	6
监测值/ $(\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1})$	5.2	3.7	2.6	3.0	1.5	2.2	1.8	1.5	3.3	1.5	1.8	1.8	2.2
分析值/ $(\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1})$	7.6	6.3	4.4	5.4	3.7	5.5	4.0	3.5	6.6	5.3	2.9	3.9	5.9

监测值和分析随时间变化趋势如图 7 所示。

用最小二乘法对表 3 中的监测值  $c_M$  和检验值  $c_A$  进行回归分析,得二者的拟合曲线为  $c_M = 0.6463$

$\times c_A - 0.76$ , 相关系数  $r=0.91$ ; 同时用  $F$  检验法对二者进行双样本方差分析,有  $F = 1.74 < F_{0.05(12,12)} = 2.69$ , 说明监测值与分析值随时间变化趋势无显

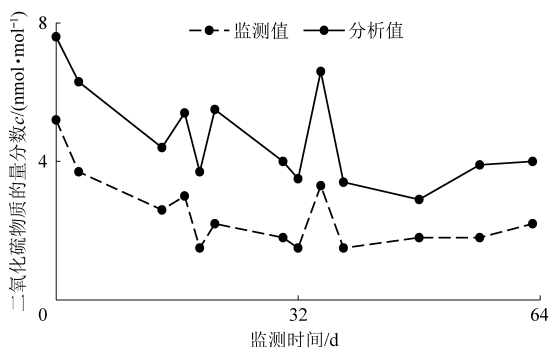


图7 监测值与分析值的变化趋势图

Fig.7 Variation trend of monitoring values and analysis values

表4 热脱附气相色谱法与手工分析方法比较

Table 4 Comparison between thermal desorption gas chromatography and manual analysis

	热脱附气相色谱法	甲醛吸收法	四氯汞盐吸收法
分析仪器	气相色谱仪,初始成本较高	分光光度计	分光光度计
消耗品	载气,消耗成本低	化学试剂	化学试剂
吸收材料	固体吸附剂,易保存使用	吸收液	吸收液
吸收时间	10 min	45~60 min	20~60 min
分析时间	5 min	40 min(20℃)	20 min(20~25℃)
检测限	3.1 nmol/mol(0.009 mg/m <sup>3</sup> )	0.007 mg/m <sup>3</sup>	0.005 mg/m <sup>3</sup>
干扰物	无	NO <sub>x</sub> 、O <sub>3</sub> 、重金属	NO <sub>x</sub> 、O <sub>3</sub> 、Mn、Fe
有毒物质	无	甲醛	汞盐

### 3 结 论

本文提出了一种以 Tenax TA 为吸附剂,在常温下对二氧化硫进行吸附的富集方法,经钝化过的 Gas Pro 键合硅胶多孔层开管柱程序升温气相色谱法分离,在火焰光度检测器上检测,方法检测限可达 3.1 nmol/mol。与标准检测方法相比,采样方法简单,不使用有毒有害试剂,采样时间短,检测方法选择性好,检测限与标准方法相当,检测结果与自动监测结果一致性好,可以实现采样后的自动分析,可用于环境空气中痕量二氧化硫的连续快速测定。如果选择更灵敏的检测器,可以实现方法检测限的进一步提升。

### 参考文献

[1] 徐大海,陈军明. 大气中二次细粒子污染的宏观机制及其前体物环境容量 [J]. 中国科学: 地球科学, 2019, 49 (12): 2051-2063.

[2] GB 3095—2012, 环境空气质量标准 [S].

[3] 杨丹,张辉国,胡锡健. 城市化、能源消费与中国二氧化硫排放的时空变化分析 [J]. 环境科学与技术, 2017, 40 (6): 127-132.

著性差异。从图 7 可以看出,热脱附气相色谱法分析值总体高于大气自动站监测值,主要是因为监测期间的环境空气二氧化硫含量分析值(2.9~7.6 nmol/mol)与分析方法的检测限(3.1 nmol/mol)接近,造成分析值产生系统偏差。可以通过延长吸附采样时间或者采用更灵敏的检测器如硫化学发光检测器(SCD)来改善,但同时会带来分析时间的增加或分析成本的上升。

### 2.6 与手工分析方法的比较

热脱附气相色谱法与甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法和四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法等标准手工分析方法相比,其差异如下表 4 所示。

[4] 齐少华,靳俊杰,杨乃旺,等. 西安市环境空气污染特征及发展趋势研究 [J]. 化工管理, 2017 (8): 240.

[5] HJ 482—2009, 环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法 [S].

[6] HJ 483—2009, 环境空气 二氧化硫的测定 四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法 [S].

[7] 陈振为,尹华. 四氯汞钾-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法测定空气中二氧化硫的有关问题探讨 [J]. 江苏预防医学, 2009, 20 (4): 62-63.

[8] 邱永坚. 环境监测实验中有害试剂的使用与处理 [J]. 中国资源综合利用, 2017, 35 (4): 111-113.

[9] 杨楠,杨乃旺. 环境空气二氧化硫采样及分析中的质量控制 [J]. 当代化工, 2015, 44 (2): 432-434.

[10] 杨佳艳. 甲醛溶液吸收法测定环境空气中二氧化硫的方法探讨 [J]. 环境科学与管理, 2012, 37 (1): 150-153.

[11] 申礼鹏,朱美华,王庆刚. 甲醛法测定二氧化硫影响曲线斜率因素的探讨 [J]. 能源环境保护, 2018, 32 (2): 35-36.

[12] 林倩芸. 甲醛缓冲溶液吸收-副玫瑰苯胺分光光度法测定空气中二氧化硫的影响因素 [J]. 福建建设科技, 2018 (6): 43-44.

[13] 鲁海妍,谢海东,张珊珊,等. 甲醛法测定环境空气中二氧化硫的验证及探讨 [J]. 化工矿产地质, 2020, 42 (4): 356-360.

- [14] 辛颖, 穆晓冬, 张丽芳, 等. 工作场所空气中二氧化硫测定方法的研究进展 [J]. 职业与健康, 2019, 5: 705-709.
- [15] 赵燕军, 葛春元, 梁永庆, 等. 离子色谱法测定气体中痕量二氧化硫 [J]. 化学分析计量, 2016, 25 (5): 77-79.
- [16] 张永谦, 高适, 张立功, 等. 高场非对称波形离子迁移谱检测分析二氧化硫 [J]. 现代化工, 2020, 40 (4): 226-230.
- [17] 万鹏, 张华, 于畅, 等. 壳聚糖基大孔炭质整体材料的制备及其对痕量二氧化硫的吸附性能 [J]. 化工学报, 2013, 1: 357-364.
- [18] 李娟, 章勇, 丁曦宁. 热脱附/气相色谱法测定空气中含硫化合物 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 6: 44-46.
- [19] 吴川, 杨展鸿, 戎伟丰, 等. 固体吸附管采样-离子色谱法测定工作场所空气中二氧化硫 [J]. 中国职业医学, 2018, 1: 95-98.
- [20] Alaa A Salem, Ahmed A Soliman, Ismail A El-Haty. Determination of nitrogen dioxide, sulfur dioxide, ozone, and ammonia in ambient air using the passive sampling method associated with ion chromatographic and potentiometric analyses [J]. Air Quality, Atmosphere & Health, 2009, 3: 133-145.
- [21] SUN M T, YU H, ZHANG K, et al. Determination of gaseous sulfur dioxide and its derivatives via fluorescence enhancement based on cyanine dye functionalized carbon nanodots [J]. Analytical Chemistry, 2014, 86 (19): 9381-9385.
- [22] 高旭辉, 吉雪梅, 田敏, 等. 氨氮混合气体的组成分析 [J]. 中国测试, 2014, 40 (S1): 49-51.
- [23] 胡朋举, 康全影, 刘兵兵, 等. 空气中二氧化硫测定实验室比对数据分析与结果评价研究 [J]. 环境保护与循环经济, 2020, 40 (5): 70-72.