

(京)新登字 023 号

UDC 614.7 : 547.425 : 543.41  
Z 15



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 14678—93

GB/T 14678—93

## 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

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

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

\*

中国标准出版社出版  
(北京复外三里河)

中国标准出版社北京印刷厂印刷  
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

版权专有 不得翻印

\*

开本 880×1230 1/16 印张 3/4 字数 15 千字

1994 年 5 月第一版 1994 年 5 月第一次印刷

印数 1—2 000

\*

书号: 155066·1-10594 定价 10.00 元

\*

标目 239—37

1993-10-27 发布

1994-03-15 实施

国家环境保护局  
国家技术监督局

发布



GB/T 14678—1993

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发后以蒸气状态流入吸附剂内。

8.7 大气中存在的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CS}_2$  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。

## 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  $1.0 \text{ mg/m}^3$  时,可取 1~2 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 1~2 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  $100^\circ\text{C}$ ,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( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):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( $\text{H}_2\text{S}$ ):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( $\text{CH}_3\text{SH}$ ):分析纯。

3.1.4 甲硫醚[( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{S}$ ]:分析纯。

3.1.5 二甲二硫[( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{S}_2$ ]:分析纯。

3.1.6 磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):分析纯。

3.1.7 丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ):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 × φ3 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<sup>5</sup> Pa。

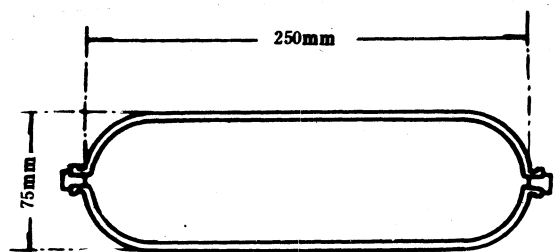


图 1 1 L 采气瓶

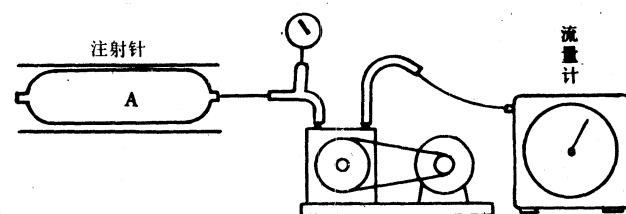


图 2 采样瓶真空排气装置

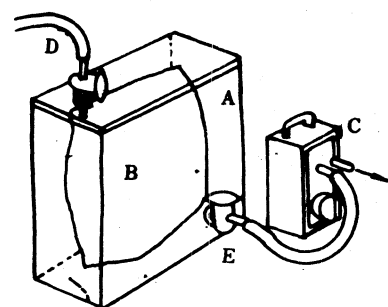


图 3 气袋采样装置

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

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:

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

式中: C——气样中硫化物组分浓度, mg/m<sup>3</sup>;

g——硫化物组分绝对量, ng;

V<sub>nd</sub>——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
		结果			
统一样品含量, mg/L		9.0(mg/m <sup>3</sup> )	6.0	6.0	6.0
重复性标准偏差, mg/L		0.12(mg/m <sup>3</sup> )	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 <sup>3</sup> )	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 × 10<sup>-9</sup> ~ 1.0 × 10<sup>-9</sup> 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 × 10<sup>-3</sup> ~ 1.0 × 10<sup>-3</sup> mg/m<sup>3</sup>。

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