

## 分析测试

## 基于全二维气相色谱法定量分析煤焦油中的噻吩类含硫化合物

冀志刚<sup>1,2</sup>, 孔 娇<sup>1,2\*</sup>, 王美君<sup>1,2</sup>, 闫伦靖<sup>1,2</sup>, 常丽萍<sup>1,2</sup>, 鲍卫仁<sup>1,2</sup>

(1. 太原理工大学化学工程与技术学院, 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024;  
2. 太原理工大学化学工程与技术学院, 煤科学与技术教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

**摘要:**建立了一种全二维气相色谱-氢火焰检测器(GC×GC-FID)定量分析煤焦油中 8 种典型噻吩类含硫化合物的方法。采用外标法定量分析, 8 种含硫化合物标准曲线的线性相关系数  $R$  为 0.999 0~0.999 9, 检出限为 0.19~0.26 mg/L, 加标回收率在 100.0%~115.0% 之间, 相对标准偏差为 0.72%~5.5% ( $n=6$ )。该方法操作简单, 重复性好, 适用于煤焦油中噻吩类含硫化合物的定量分析, 可为其资源化利用提供理论基础。

**关键词:**全二维气相色谱法; 煤焦油; 有机硫化物; 定量分析; 分离度

中图分类号: TQ533.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)10-0226-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.042

### Quantitative analysis of thiophene-series sulfur-containing compounds in coal tar based on full two-dimensional gas chromatography

Ji Zhi-gang<sup>1,2</sup>, Kong Jiao<sup>1,2\*</sup>, Wang Mei-jun<sup>1,2</sup>, Yan Lun-jing<sup>1,2</sup>,  
Chang Li-ping<sup>1,2</sup>, Bao Wei-ren<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education, College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** A method is established for the quantitative analysis of eight typical thiophene-series sulfur compounds in coal tar by full two-dimensional gas chromatography with hydrogen flame detector (GC×GC-FID), which is in fact an external standard method. The linear correlation coefficients of the standard curves for the eight sulfur-containing compounds range from 0.999 0 to 0.999 9. The detection limits are between 0.19 mg·L<sup>-1</sup> and 0.26 mg·L<sup>-1</sup>. The spiked recovery rates are between 100.0% and 115.0%, and the relative standard deviations (RSD) range from 0.72% to 5.5% ( $n=6$ ). The method is simple, reproducible, and suitable for the quantitative analysis of thiophene-series sulfur-containing compounds in coal tar, providing a theoretical basis for re-utilization of coal tar.

**Key words:** full two-dimensional gas chromatography; coal tar; organic sulfides; quantitative analysis; separability

煤焦油作为最复杂的混合物之一<sup>[1]</sup>, 有 10 000 多种组分<sup>[2]</sup>, 但目前鉴定出的有机化合物仅 500 余种, 对它们的分析是一个巨大的挑战。气相色谱与其他检测器结合是分离和分析煤焦油组分的有力工具<sup>[3]</sup>。在分析煤焦油组分时, 传统气相色谱分离能力有限<sup>[4]</sup>。全二维气相色谱(GC×GC)因高分辨率和高峰容量的特点<sup>[5]</sup>, 分离能力获得了极大提高, 在复杂液体的分离方面具有明显优势<sup>[6-8]</sup>, 通过与某些检测器相结合, 成为分离分析复杂液体中化合物的重要手段之一。

针对煤焦油中含硫化合物的分析, 部分研究者

通过气相色谱法分析煤焦油中含硫化合物。杨勇等<sup>[9]</sup>采用 GC-AED 与 GC-MS 联合的方法定性定量分析煤焦油中的含硫化合物, 但该方法采用的一维色谱峰容量不足。Antle 等<sup>[10]</sup>采用二维气相色谱-四级杆质谱分析煤焦油中二苯并噻吩的含量, 但是四级杆质谱的数据采集速率相比 FID 与 TOFMS 较低, 并且有研究表明, 当用于定量分析时, 必须对每个峰进行至少 7 次扫描才能获得恒定的峰面积<sup>[11]</sup>; Aloisi 等<sup>[12]</sup>使用二维气相色谱-高分辨率飞行时间质谱分析煤焦油中含硫化合物, 但 TOFMS 相比于 FID 检测成本较高, 给推广普及带来较大困难。因

收稿日期: 2024-01-03; 修回日期: 2024-08-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1910201, 22278295, 22378291)

作者简介: 冀志刚(1997-), 男, 硕士生; 孔娇(1988-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为煤清洁高效利用, 通讯联系人, kongjiao@tyut.edu.cn。

此,将二维气相色谱优秀的分离能力与 FID 稳定的定量能力结合,建立定量分析煤焦油中含硫化合物的方法对环境保护以及后续煤焦油中含硫化合物的资源化利用有重要意义。由于煤焦油组分中含硫化合物同分异构体众多,难以实现全部定量<sup>[13]</sup>。本研究使用 GC×GC-FID 对煤焦油中 8 种典型噻吩类含硫化合物进行定量分析,建立 GC×GC-FID 对煤焦油中噻吩类含硫化合物的定量分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

全二维气相色谱-四级杆质谱/氢火焰离子化检测器(GC×GC-QMS/FID);二维气相色谱 Agilent 7890B,四级杆质谱,Agilent 公司 5977B MSD;冷调制器,Zoex 公司 2LN2 型;G3461AFID 检测器,Agilent 公司。2-甲基苯并[*b*]噻吩(2MBT)和 2,8-二甲基二苯并噻吩(2,8DMDBT)来自罗恩公司;3-甲基苯并[*b*]噻吩(3MBT)、3,5-二甲基苯并噻吩(3,5DMBT)和 4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6DMDBT)来自 Alfa Aesar 公司;4-甲基二苯并噻吩(4MDBT)、苯并噻吩(BT)、二苯并噻吩(DBT)和二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)来自麦克林公司。

### 1.2 标准溶液配置

分别取 8 种含硫化合物 10 mg,置于 100 mL 容量瓶中,通过二氯甲烷定容后配置得 100 mg/L 的混合标准储备液,于-20℃避光保存。取 8 种噻吩类含硫化合物的标准储备液适量,用二氯甲烷稀释后得到质量浓度分别为 30、25、20、15、10、5、2 mg/L 的混合标准溶液,于-20℃避光保存。

### 1.3 色谱条件

色谱柱:一维 DB-1(30 m×0.25 mm×1 μm);二维 DB-17HT(2.58 m×0.1 mm×0.1 μm)。色谱柱初始温度为 50℃,终止温度为 290℃。载气 He,恒流模式;进样口温度 300℃;进样方式,分流进样;分流比为 5:1;进样量 1 μL。

FID 条件:温度 300℃、氢气流量 30 mL/min、空气流量 50 mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分离条件的确定

#### 2.1.1 升温速率的确定

在二维气相色谱中升温条件是影响色谱柱分离效果的主要因素之一<sup>[14]</sup>。升温速率太快,很多化合物尤其是同分异构体易出现共流出现象<sup>[15]</sup>;升温速

率太慢,会导致化合物的峰型变宽,灵敏度下降<sup>[16]</sup>。在本研究中,以 15 mg/L 的 8 种含硫化合物的混溶液体作为样品进行实验,选择 2、3、4、5 °C/min 4 种升温条件探讨合适的升温速率。考虑到同分异构体在普通色谱上易发生共流出现象,因此本研究将 2-甲基苯并[*b*]噻吩、3-甲基苯并[*b*]噻吩之间的分离度作为考察实验分离效果的指标。二维气相色谱分离度( $R_{s_{2D}}$ )以如下公式计算<sup>[17]</sup>。不同升温速率下的分离度如图 1 所示。

$$R_{s_{2D}} =$$

$$\sqrt{[2\Delta^1(tr)^2]/(W_A^1 + W_B^1)^2 + [2\Delta^2(tr)^2]/(W_A^2 + W_B^2)^2}$$

式中, $W^i$ 为沿每个维度的峰宽; $\Delta^i tr$ 为 2 种化合物顶点之间的保留值之差。

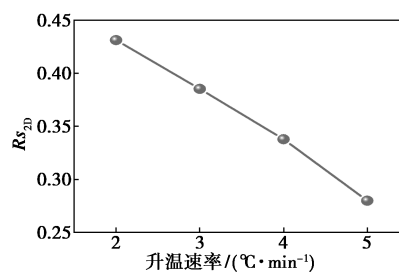
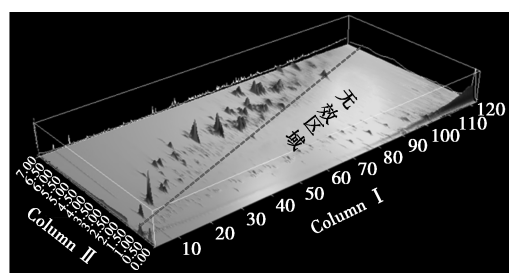
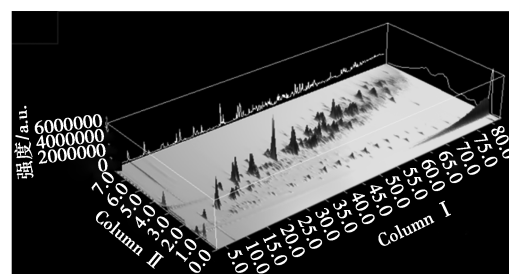


图 1 分离度随升温速率变化图

由图 1 可以看到,随着升温速率的增加,分离效果逐渐变差。在 2°C/min 与 3°C/min 条件下皆有较好的分离效果。但是在 2°C/min 时,如图 2(a)所示,烷烃同系物曲线向上倾斜,造成了二维空间的浪费;在 3°C/min 时,如图 2(b)所示,煤焦油中目标物



(a) 2°C/min



(b) 3°C/min

图 2 某煤焦油升温速率为 2、3°C/min 的二维色谱图

能够完全占用二维空间,因此最终选择的升温速率为 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

### 2.1.2 载气流速的选择

除了升温速率外,载气流速同样影响分离效果。载气流速过快,会降低分离效能;流速过慢,色谱峰容易拖尾或者前伸。本实验选择 $1.0$ 、 $1.5$ 、 $2.0$ 、 $2.5$ 、 $3.0$   $\text{mL}/\text{min}$  5个不同流速进行研究,结果见图3。

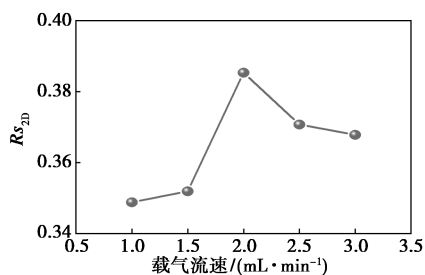


图3 不同载气流速下的分离度

由图3可以看到,随着载气流速的增加2种含硫化化合物的分离度先增加后减小,并且在载气流速 $2\text{ mL}/\text{min}$ 时分离度达到最大,因此本研究选择的载气流速为 $2\text{ mL}/\text{min}$ 。

### 2.1.3 调制器参数优化

调制器是二维气相色谱的核心部件,影响调制器效果的因素主要有调制周期与热喷时间。较短的调制周期可能会造成“峰迂回”的现象<sup>[16]</sup>;太长的调制周期可能导致一维色谱的分辨率下降。本实验选择 $5$ 、 $6$ 、 $7$ 、 $8$ 、 $9$  s 5个调制周期进行研究,结果见图4。可以看到,2种同分异构体之间的分离度在调制周期为 $7$  s时达到最大,因此最终选择的调制周期为 $7$  s。

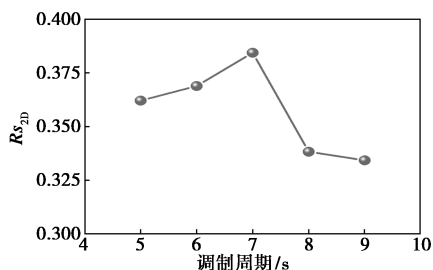


图4 不同调制周期下的分离度

调制器热喷时间同样影响分离效果,热喷时间太短,可能无法充分解冻上一个周期内的化合物;热喷时间太长,影响色谱分辨率<sup>[18]</sup>。本实验选择 $250$ 、 $300$ 、 $350$ 、 $400$ 、 $450$ 、 $500$  ms 6个热喷时间进行研究,结果如图5所示。

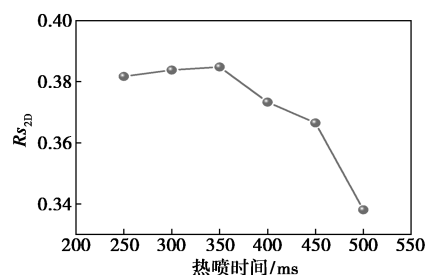
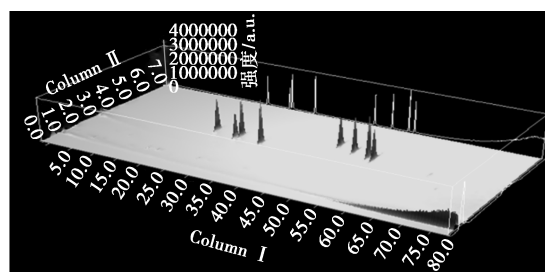


图5 不同热喷时间下的分离度

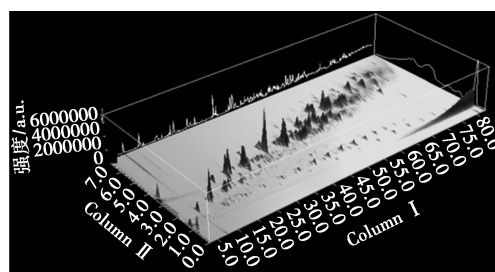
本实验最终选取最大分离度时所对应的热喷时间,即 $350\text{ ms}$ ,且在 $350\text{ ms}$ 时,目标物在一维色谱柱中基本不拖尾,表明一维色谱柱与二维色谱柱之间对于化合物的进出配合完美<sup>[19]</sup>。

### 2.1.4 最终分离条件

通过对升温速率、载气流速、调制周期、调制器热喷时间等参数的优化,获得了对噻吩类含硫化化合物的最佳色谱条件:柱箱升温速率为 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、载气流速为 $2\text{ mL}/\text{min}$ 、调制器调制周期 $7\text{ s}$ 、热喷时间 $0.35\text{ s}$ 。在此优化条件下分析8种噻吩类含硫化化合物和煤焦油样品的二维气相色谱3D图见图6,可以看到在此条件下,8种噻吩类含硫化化合物能够很好地分开,并且即使在煤焦油中也可以有很好的分离效果。



(a) 噻吩类硫化物



(b) 煤焦油

图6 优化条件下所分析8种噻吩类硫化物和煤焦油的GCxGC的3D图

## 2.2 检测方法的验证

### 2.2.1 工作曲线及检出限

采用外标法对混合标准溶液进行分析,结果表明,8种含硫化化合物在 $2\sim 30\text{ mg}/\text{L}$ 的浓度范围中具

有很好的线性,线性相关系数0.999 0~0.999 9。根据公式计算方法的最低检出限<sup>[20]</sup>,按照3倍信噪比

原则计算方法检测限。如表1所示,检出限为0.19~0.26 mg/L,能满足日常检测要求。

表1 8种含硫化合物的标准曲线和检测限

组分	保留时间		标准曲线	相关系数	检测限/(mg·L <sup>-1</sup> )
	一维/min	二维/s			
BT	26.72	4.09	$Y=3496018.0299X-8516995.5126$	0.9999	0.19
2MBT	31.62	3.81	$Y=2897444.1006X-996473.6320$	0.9999	0.25
3MBT	32.2	3.99	$Y=3516122.3196X-124082.1083$	0.9999	0.21
3,5DMBT	37.22	3.73	$Y=3395414.7876X-1194.4134$	0.9998	0.21
DBT	49.93	4.85	$Y=3357366.2086X-703903.6634$	0.9998	0.21
4MDBT	53.55	4.55	$Y=3196533.4770X+296882.7248$	0.9998	0.25
4,6DMDBT	56.93	4.41	$Y=3627119.9766X+989071.9313$	0.9998	0.25
2,8DMDBT	58.22	4.25	$Y=3258080.4510X+1673548.5913$	0.9990	0.26

### 2.2.2 加标回收试验

所使用的实际煤焦油样品中8种含硫化合物含量如表2所示,对该煤焦油样品加入5、10、15 mg/L

3个浓度的混合标准溶液进行加标回收实验,结果如表3所示。由表3可见,8种含硫化合物的回收率在100.0%~115.0%之间,定量结果准确可靠。

表2 实际煤焦油样品8种含硫化合物含量

目标物	BT	2MBT	3MBT	3,5DMBT	DBT	4MDBT	4,6DMDBT	2,8DMDBT
浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	6.04	3.00	3.12	3.22	6.10	10.76	4.30	8.30

表3 加标回收实验结果

加标浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	目标物	BT	2MBT	3MBT	3,5DMBT	DBT	4MDBT	4,6DMDBT	2,8DMDBT
5	测得量/(mg·L <sup>-1</sup> )	8.4	6.5	7.0	6.9	8.6	10.6	7.7	9.2
	回收率/%	107.8	110.8	104.3	114.8	110.2	104.4	111.7	100.0
10	测得量/(mg·L <sup>-1</sup> )	13.6	12.4	12.4	12.0	13.8	16.0	13.1	14.2
	回收率/%	105.6	115.0	106.2	108.0	108.0	106.4	109.3	100.9
15	测得量/(mg·L <sup>-1</sup> )	18.8	17.7	17.9	18.2	19.0	21.2	18.1	19.2
	回收率/%	105.1	111.6	107.1	111.8	106.3	105.1	106.2	100.3

### 2.2.3 精密度试验

对8种含硫化合物浓度分别为2、5、10、15、20、25、30 mg/L的混合标准溶液进行精密度实验,平行

测定6次,结果如表4所示。从表4中可以看出,7个浓度梯度的8种含硫化合物的相对标准偏差在0.72%~5.5%之间,表明该方法精密度良好。

表4 精密度实验结果(n=6)

硫化物	浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	测试结果/(mg·L <sup>-1</sup> )						平均值/(mg·L <sup>-1</sup> )	RSD/%
		1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00		
BT	2	2.07	1.99	2.12	2.04	1.96	2.06	2.04	2.80
	5	5.04	4.90	5.07	5.05	4.93	4.53	4.92	4.18
	10	9.97	11.08	10.09	9.94	9.80	9.82	10.12	4.79
	15	15.08	14.78	14.67	15.31	14.73	14.98	14.93	1.64
	20	19.89	19.70	19.92	20.54	19.59	19.74	19.90	1.71
	25	25.13	25.35	25.35	25.59	24.66	24.70	25.13	1.51
	30	30.01	29.41	30.44	31.15	29.61	29.19	29.97	2.45

续表

硫化物	浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测试结果/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )						平均值/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	RSD/%
		1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00		
2MBT	2	1.98	2.02	2.13	1.95	1.96	1.95	2.00	3.44
	5	5.02	4.87	5.10	4.78	5.42	4.85	5.01	4.67
	10	9.98	10.91	10.03	9.92	9.85	9.67	10.06	4.32
	15	14.95	14.72	15.01	15.40	14.85	14.72	14.94	1.69
	20	20.04	19.88	19.71	20.27	19.56	19.70	19.86	1.32
	25	25.18	25.23	25.54	25.51	24.66	24.98	25.18	1.32
	30	30.10	29.54	30.26	30.80	29.66	29.34	29.95	1.81
3MBT	2	1.95	2.01	1.95	2.04	2.05	1.87	1.98	3.45
	5	4.88	5.01	5.11	5.43	4.95	4.81	5.03	4.42
	10	10.02	9.90	10.14	10.07	9.92	9.85	9.98	1.10
	15	15.06	14.92	14.87	15.42	14.96	14.97	15.03	1.34
	20	19.93	19.75	19.81	20.24	19.72	19.86	19.88	0.95
	25	25.34	25.31	25.47	25.60	24.50	24.74	25.16	1.73
	30	29.93	29.65	30.40	30.94	29.43	29.23	29.93	2.15
3,5DMBT	2	1.87	1.86	2.02	1.88	1.85	1.87	1.89	3.50
	5	4.91	5.07	5.09	5.03	4.99	4.84	4.99	1.93
	10	10.02	11.06	10.20	10.09	10.00	9.75	10.19	4.46
	15	15.15	14.97	14.87	15.37	14.95	14.73	15.01	1.50
	20	19.89	19.85	19.76	20.33	19.69	19.63	19.86	1.27
	25	25.39	25.27	25.44	25.45	24.59	24.97	25.18	1.35
	30	30.08	29.43	30.30	30.87	29.47	29.14	29.88	2.18
DBT	2	2.06	2.05	1.95	2.01	2.08	1.92	2.01	3.18
	5	5.08	4.96	5.17	5.53	5.11	5.02	5.14	3.90
	10	9.85	9.95	10.17	10.07	9.58	9.47	9.85	2.80
	15	15.02	15.02	14.84	15.51	14.96	14.68	15.01	1.87
	20	19.67	19.82	19.79	20.37	19.67	19.70	19.83	1.35
	25	25.69	25.35	25.41	25.58	24.32	24.50	25.14	2.31
	30	30.54	29.27	30.45	31.00	29.68	29.15	30.02	2.51
4MBDT	2	1.87	1.82	2.00	1.80	1.80	1.80	1.85	4.35
	5	5.06	4.87	5.04	5.54	5.06	4.99	5.09	4.55
	10	9.90	11.12	10.14	10.06	10.09	9.84	10.19	4.61
	15	14.72	14.94	15.05	14.95	14.92	14.91	14.91	0.72
	20	19.83	19.88	19.82	20.26	19.74	19.59	19.85	1.11
	25	25.44	25.20	25.35	25.64	24.51	24.88	25.17	1.64
	30	30.13	29.38	30.57	30.96	29.47	29.07	29.93	2.48
4,6DMDBT	2	1.90	1.75	1.75	1.73	1.90	1.72	1.79	4.79
	5	4.96	4.79	4.98	5.57	4.99	4.94	5.04	5.35
	10	9.94	9.83	10.21	10.70	9.98	9.85	10.09	3.27
	15	15.09	15.34	14.96	15.47	14.89	14.80	15.09	1.75
	20	21.71	19.83	19.84	20.34	19.60	19.59	20.15	4.03
	25	25.32	25.14	25.33	25.28	24.49	24.71	25.04	1.42
	30	30.06	29.30	30.27	30.79	29.41	28.95	29.80	2.33

续表

硫化物	浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测试结果/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )						平均值/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	RSD/%
		1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00		
2,8DMDBT	2	1.95	1.93	1.98	1.89	1.98	1.70	1.91	5.49
	5	4.69	4.58	4.74	5.33	4.75	4.74	4.81	5.50
	10	10.97	10.90	9.98	10.40	9.60	10.76	10.43	5.26
	15	15.01	15.37	14.84	15.28	14.73	14.61	14.97	2.03
	20	19.58	19.69	19.74	20.38	19.39	19.44	19.70	1.82
	25	27.77	25.15	25.26	25.49	24.46	24.52	25.44	4.76
	30	30.02	29.27	30.08	30.81	29.32	28.92	29.74	2.34

### 2.3 实际样品检测

表 5 为采用 GC×GC-FID 在最终分离条件下对 3 种不同煤基液体中 8 种含硫化物进行定量分析的结果。可以看到,不同煤基液体中,采用 GC×GC-FID 对 8 种含硫化物定量分析均能取得很好的效果。

表 5 在 3 种实际煤基液体样品中的定量结果  $\text{mg/L}$

	样品 1	样品 2	样品 3
BT	—	3.40	7.76
2MBT	—	3.26	
3MBT	—	—	2.17
3,5DMBT	—	—	—
DBT	4.72	5.10	11.18
4MDBT	2.80	10.97	22.80
4,6DMDBT	6.56	5.09	9.92
2,8DMDBT	8.04	5.10	9.38

### 3 结论

以难分离的同分异构体即 2-甲基苯并[*b*]噻吩、3-甲基苯并[*b*]噻吩之间的分离度( $R_{s2D}$ )作为分析指标,对升温速率、载气流速等关键因素进行了优化,建立了 GC×GC-FID 定量分析煤焦油中噻吩类含硫化物的方法,并考察其方法学指标。结果表明,8 种噻吩类含硫化物的质量浓度为 2~30  $\text{mg/L}$  时,相关系数( $R^2$ )均大于 0.999 0,检出限(3S/N)为 0.19~0.26  $\text{mg/L}$ ;加标回收率在 100.0%~115.0%之间;精密度试验的相对标准偏差( $n=6$ )在 0.72%~5.5%之间。综上,该方法无需样品前处理,定量数据可靠,操作简单,重复性好,是一种分析煤焦油中噻吩类含硫化物含量的理想方法,可以为后续污染物治理以及含硫化物资源化利用提供基础。

### 参考文献

- [1] Ma Z H, Li S, Dong X Q, *et al.* Recent advances in characterization technology for value-added utilization of coal tars [J]. *Fuel*, 2023, 334: 126637.
- [2] Ma Z H, Wei X Y, Liu G H, *et al.* Value-added utilization of high-temperature coal tar: A review [J]. *Fuel*, 2021, 292: 119954.
- [3] Ruiz-Guerrero R, Vendevue C, Thiébaud D, *et al.* Comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with sulfur-chemiluminescence detector to standard methods for speciation of sulfur-containing compounds in middle distillates [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2006, 44(9): 566-573.
- [4] 周婧, 史得军, 黄星亮, 等. 气相色谱-原子发射光谱检测器联用技术在重油分析中的应用 [J]. *石化技术与应用*, 2021, 39(3): 219-223.
- [5] Corrêa A M, Sousa J M, Leal K Z, *et al.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography in petroleum derived samples: A review on advances in source and weathering studies of spilled oil [J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2023: 1-19.
- [6] Pollo B J, Alexandrino G L, Augusto F, *et al.* The impact of comprehensive two-dimensional gas chromatography on oil & gas analysis: Recent advances and applications in petroleum industry [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 105: 202-217.
- [7] Chen T, Zheng X, He X, *et al.* Comprehensive characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from heavy-duty diesel vehicles utilizing GC×GC-ToF-MS [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 833: 155127.
- [8] Hall C, Rauch B, Bauder U, *et al.* Comparison of probabilistic jet fuel property models for the fuel screening and design [J]. *Fuel*, 2023, 351: 128965.
- [9] 杨勇, 冷志光, 闫宇强, 等. 煤焦油族组分中含硫化物的形态分析 [J]. *高校化学工程学报*, 2015, 29(5): 1025-1031.
- [10] Antle P M, Zeigler C D, Gankin Y, *et al.* New spectral deconvolution algorithms for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur heterocycles by comprehensive two-dimensional gas chromatography-quadrupole mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(21): 10369-10376.

(下转第 236 页)

看出,本方法测定值与国标法测定均值的相对误差在-1.72%~4.90%范围内,2种方法的测定结果无显著性差异。说明采用醋酸锌沉淀法可以有效消除蒸氨废水中 $S^{2-}$ 的干扰,使电极能快速、准确地测定出蒸氨废水中氨氮的浓度。

### 3 结论

(1)研制的铵离子选择性电极对氨氮的检测线性范围为0.14~1400 mg/L,检出限为0.011 mg/L,对长江水、石化循环水和二沉池出水3种水样进行氨氮检测,加标回收率可达97.54%~103.15%。

(2)水样中的 $S^{2-}$ 严重影响电极的检测性能,一方面会影响电极的稳定性,使电极电位快速向下漂移,另一方面会影响电极的重现性,使电极的绝对电位值产生不可逆的下降。

(3)调节水样的pH至4~7,并加入适量的醋酸锌,能消除 $S^{2-}$ 的干扰。运用本方法测定某焦化三回收蒸氨废水中的氨氮,本方法测定值与国标法测定均值的相对误差在-1.72%~4.90%范围内,测定结果准确,表明本方法可用于焦化厂蒸氨废水中氨氮的快速检测。

### 参考文献

- [1] 中华人民共和国环境保护部.炼焦化学工业污染物排放标准:GB 16171—2012[S].北京:中国环境科学出版社,2013.
- [2] 吴玲.焦化厂蒸氨节能工艺的研究[J].山西化工,2020,40(5):103-105.
- [3] 刘燕,张宁.焦化污水中氨氮含量测定的影响因素及方法改进[J].科技风,2017,(18):122.
- [4] 陈晓东,晏荣山,胡建波,等.兰炭废水汽提蒸氨工艺的氨氮深度处理[J].化学工程,2021,49(9):64-68,78.
- [5] 中华人民共和国环境保护部.水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法:HJ 536—2009[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [6] 周煜.纳氏试剂分光光度法测定氨氮前处理方法的改进研究[J].化工管理,2022,(5):20-23.
- [7] 张春苗,李彩然.纳氏试剂分光光度法测定氨氮浓度的影响因素[J].资源节约与环保,2023,(10):29-32.
- [8] Hamad O Q, Karim W O. An ion selective electrode construction based on phosphomolybdic acid for atropine sulfate detection[J]. Chemistry Select, 2023, 8(19):1-9.
- [9] Coutinho Cláudia F B, Muxel Alfredo A, Rocha Crystian G, et al. Ammonium ion sensor based on  $SiO_2/ZrO_2$ /phosphate- $NH_4^+$  composite for quantification of ammonium ions in natural waters[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007, 18(1):189-194.
- [10] Schwarz Johannes, Trommer Kathrin, Mertig Michael. Solid-contact ion-selective electrodes based on graphite paste for potentiometric nitrate and ammonium determinations[J]. American Journal of Analytical Chemistry, 2018, 9(12):591-601.
- [11] 刘斯洋,颜家保,夏正海,等.全固态新型铵离子选择性电极的制备及性能[J].现代化工,2020,40(12):231-234.
- [12] 李先兵,刘可可,诸立康,等.以氧化铜锡为导电基体材料构建新型全固态铵离子选择电极及其应用[J].安徽农业科学,2016,44(12):15-17. ■
- [11] Adahchour M, Brandt M, Baier H U, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to a rapid-scanning quadrupole mass spectrometer: principles and applications[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1067(1/2):245-254.
- [12] Aloisi I, Zoccali M, Tranchida P Q, et al. Analysis of organic sulphur compounds in coal tar by using comprehensive two-dimensional gas chromatography-high resolution time-of-flight mass spectrometry[J]. Separations, 2020, 7(2):26.
- [13] Mgiba S S, Mhuka V, Hintsho-Mbita N C, et al. Trends in the direct and indirect chromatographic determination of organosulfur compounds in various matrices[J]. Separation & Purification Reviews, 2022, 51(1):117-129.
- [14] 孙鑫源,李长秀.全二维气相色谱技术在石油馏分组成分析中的应用研究进展[J].石油化工,2023,52(7):1019-1027.
- [15] Guo P, He S, Zhu S, et al. Formation and identification of unresolved complex mixtures in lacustrine biodegraded oil from Nanxiang Basin, China[J]. The Scientific World Journal, 2014, 2014(1):102576.
- [16] 张红庆.全二维气相色谱质谱定量分析地下水中75种多环芳烃衍生物[D].北京:中国地质科学院,2022.
- [17] Mahé L, Dutriez T, Courtiade M, et al. Global approach for the selection of high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography experimental conditions and quantitative analysis in regards to sulfur-containing compounds in heavy petroleum cuts[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(3):534-544.
- [18] 盖青青,刘聪云,朱豫飞,等.全二维气相色谱-飞行时间质谱分析煤直接液化深度加氢馏分油中特殊气味的分子组分[J].分析仪器,2022,(5):6-12.
- [19] 郑月明,冯峰,国伟,等.全二维气相色谱-四极杆质谱法检测植物油脂中脂肪酸[J].色谱,2012,30(11):1166-1171.
- [20] 徐金龙,刘中勇,华斌,等.分析化学中检出限问题探讨[J].检验检疫学刊,2012,22(6):74-76. ■

(上接第231页)