

环境水中总挥发性有机硫化物的检测方法

王艳君,郑晓玲*,何 鹰,张 栋,王保栋 (国家海洋局第一海洋研究所海洋生态研究中心,山东 青岛 266061)

摘要: 建立了一种捕集、解析、氧化、紫外荧光检测技术,用于水中痕量总挥发性有机硫化物的检测.自行研制的低温捕集—热解析装置实现水中痕量挥发性有机硫化物的富集,富集的有机硫化物在高温和助燃气作用下,充分氧化为二氧化硫,采用紫外荧光法检测二氧化硫含量,从而间接获得水中总挥发性有机硫化物的浓度值.方法的捕集温度 5℃,解析温度 150℃,氧化温度 1000℃,气提室温度 65℃,气提时间 20min,精密度的 5.5%,检测限为 6ng/L,加标回收率为 91.6%~95.1%.利用该装置对青岛市某池塘水样进行检测分析,检测结果中总挥发性有机硫化物的含量为 1503~1911ng/L.

关键词: 总挥发性有机硫化物; 二氧化硫; 紫外荧光; 捕集; 解析

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2012)06-1040-06

Research on determination of total volatile organic sulfur compounds in water. WANG Yan-jun, ZHENG Xiao-ling*, HE Ying, ZHANG Dong, WANG Bao-dong (First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China). *China Environmental Science*, 2012,32(6): 1040~1045

Abstract: A detection technology was established comprising trap, desorption, oxidation and UV fluorescence determination process and used for the test of total concentration of trace volatile sulfur compounds (VSCs) in water. A cryogenic trap-thermal desorption device was developed, which was applied to capture and enrich trace volatile organic sulfur compounds. Under high temperature and combustion-supporting gas, the VSCs were completely oxidized into sulfur dioxide. Analyzing the content of sulfur dioxide through ultraviolet fluorescence method indirectly help to gain the total concentration of volatile organic sulfur compounds. The trapping temperature, gas stripping room temperature, desorption temperature, oxidation temperature were 5℃, 65℃, 150℃ and 1000℃ and the purge time was 20min, respectively. The detection limit was as low as 6ng/L, precision was 5.5% and recovery of the method was 91.6~95.1%. This content of trace amounts of VSCs determined from pond water at Qingdao was 1503~1911ng/L.

Key words: total volatile sulfur compounds; sulfur dioxide; ultraviolet fluorescence; trapping; desorption

环境水中的挥发性有机硫化物(VSCs)具有种类多、极性、易氧化的特点^[1].其中一些硫化物具有特殊气味,属于国内重点检测的恶臭气体,如二硫化碳(CS₂)、二甲基硫(DMS)和二甲基二硫醚(DMDS)等^[2].一些 VSCs 在进入大气对流层后被氧化为 SO₂,形成硫酸盐,对区域酸沉降和全球硫循环有较大影响^[3].因而这些气体受到广泛关注^[4-11].

挥发性有机硫化物在环境水中的浓度很低且具有极强的吸附性,其分析测定技术是国际公认的难题.常用的检测方法为气相色谱—质谱法(GC-MS)、气相色谱—火焰光度法(GC-FPD)和气相色谱—硫化学发光法(GC-SCD)^[2].然而,上述的分析方法通常仅检测水中一种或数种典型

的挥发性有机硫化物,在挥发性污染物总量检测方面存在不足.

本文根据当前环境水中挥发性有机硫化物总量检测中存在的一些问题,建立了一种吹扫捕集、解析、氧化、紫外荧光检测技术.利用自行研制的低温捕集—热解析装置,对水中吹扫出的挥发性有机硫化物进行富集和热解析,在高温和助燃气作用下,有机硫化物充分氧化为 SO₂,采用紫外荧光法检测 SO₂ 含量,从而间接计算出水体中挥发性含硫化合物的总量.该装置简单、便于实现自动化操作,在环境水中 VSCs 污染监测和

收稿日期: 2011-09-05

基金项目: 国家“863”项目(2008AA09Z116)

* 责任作者, 研究员, zxl@fio.org.cn

污染物总量测定方面,具有一定的实用价值。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 紫外荧光二氧化硫分析仪 DASIBI-4000(北京中晟泰科环境科技有限公司); 高温石英燃烧炉(自制),温度控制范围 200~1300℃;低温捕集—热解析装置(自制),捕集温度 -30~15℃,解析温度 50~250℃,内有捕集解析盒,30cm 不锈钢捕集管,管内填充 Tenax-TA 吸附剂(60~80 目),使用前在 220℃下,通入 30mL/min 的高纯氮气,老化 12h;微型电动牵引装置(自制);Nafion 膜干燥管(美国纯博有限公司);可再生水气分离器(自制),内填充干燥剂无水氯化钙(AR,潍坊迪拜尔化工有限公司);无机硫化物吸收管(自制),内填充片状氢氧化钠(AR,上海山海工学团实验二厂)。

1.1.2 试剂 SO₂ 标准气体,SO₂ 的体积分数为 37.0×10⁻⁶;二甲基硫标准气体,DMS 体积分数为 25.1×10⁻⁶,均以高纯氮为稀释气(青岛合利气体有限公司)。高纯氮气(99.999%);高纯氧(99.995%)(青岛合利气体有限公司);二甲基硫标样(色谱纯,德国的 MERCK-Schuchardt 公司)。

1.2 实验流程

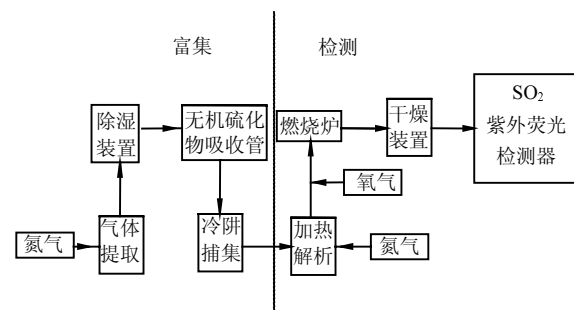


图1 挥发性有机硫化物的分析系统流程示意

Fig.1 Flow diagram of VSCs analytic system

实验流程见图1.系统管路采用直径2mm的不锈钢管和3mm的Teflon管连接,接头连接均用氟橡胶密封垫,不锈钢管内壁用稀NaOH溶液清洗和水清洗,然后用丙酮清洗,烘干后再用氮气吹扫.各部件在安装前均用丙酮和石油醚清洗,用氮

气加温吹干.分析实验开始前,将已活化过的水气分离器、无机硫化物吸收管和捕集管分别在50,60,150℃下吹扫10min,以避免管道中可能残留的VSCs的干扰.待紫外荧光二氧化硫分析仪信号平稳在基线附近,方可进行实验.

1.3 实验步骤

仪器校准:设定紫外荧光二氧化硫分析仪的标定参数,体积分数为37.0×10⁻⁶的SO₂标准气体充满体积0.39mL的定量环后,切换六通阀,流量为580mL/min的高纯N₂气体吹扫定量环内的SO₂标准气体进入分析仪(吹扫时间30s).观察二氧化硫分析仪的信号变化,待信号回到基线附近时,停止标定.当进行样品分析时,该系统自动将样品数据与标定数据进行比较,从而确定硫含量.

水样中总挥发性有机硫的分析:将20.00mL的水样倒入气提室,气提室的温度调节至最佳气提温度,固定最佳气提时间,从水样吹出的气体依次经过水气分离器、无机硫化物吸收管(以去除混合气中的水蒸气、无机硫的干扰)进入已经达到最佳捕集温度的捕集管.气提结束,切换三通阀,系统自动连接检测线路,微型电动牵引装置将捕集管从半导体制冷器中移出,热敏电阻器加热捕集管使其温度上升至最佳解析温度,捕集管中解析出的气体在高纯氮载气的推动下进入已达到最佳氧化温度的高温石英燃烧炉,同时引入助燃气,载气和助燃气体积比为1:1,DMS在高温和助燃气作用下定量转化成SO₂,氧化产物经过膜干燥管除水后进入紫外荧光二氧化硫分析仪,获得SO₂检测峰面积.所有的气体被吹出捕集管后停止检测.

1.4 实验条件

1.4.1 最佳捕集温度、解析温度、氧化温度、Nafion膜干燥管的反吹流量 将捕集管的温度降到设定的捕集温度,DMS充满体积为0.31mL的定量环,切换六通阀,300mL/min高纯氮载气将定量环内的DMS气体吹入捕集管内,DMS被捕集管中吸附剂捕集,吹扫时间1min,捕集结束,捕集管的温度升至设定的解析温度,解析出的DMS经过高温燃烧,其氧化产物通过Nafion膜干燥管除水后进入紫外荧光二氧化硫分析仪,获得SO₂

检测峰面积.此实验过程首先单方差分析各因素,接着进行正交实验,用以确定捕集温度、解析温度、氧化温度、Nafion 膜干燥管的最佳实验条件.

1.4.2 最佳气提温度及气提时间 穿透时间是一定体积的气体随载气完全穿过 30cm 长捕集管的时间.在 300mL/min 高纯氮气的吹扫下 0.08、0.16mL 定量环中的 DMS 的穿透时间为 40min, 0.24、0.31、0.39mL 定量环中的 DMS 的穿透时间为 30min,因此方法中的气提时间应 $\leq$ 30min.在 1.4.1 步骤中最佳捕集温度、解析温度、氧化温度、Nafion 膜干燥管的反吹流量的条件确定下, 300mL/min 高纯氮载气将体积为 0.31mL 定量环内的 DMS 气体吹入装有 20.00mL 超纯水 (Milli-Q)的气提室中,DMS 随载气穿过气提室进入已达到最佳捕集温度的捕集管中,吹扫结束后捕集管温度升至最佳解析温度,解析出的 DMS 气体随之吹入到达最佳氧化温度的高温石英燃烧炉,DMS 裂解成 SO_2 及水蒸气,其裂解产物进入二氧化硫分析仪检测前先经过 Nafion 膜干燥管(以最佳反吹流量吹扫)以除去水蒸气.此实验过程改变气提温度(25~75 $^{\circ}\text{C}$),固定气提时间 20min,由 DMS 经过气提室的回收率的大小确定最佳气提温度.

气提温度确定后,固定最佳捕集温度、解析温度、氧化温度、Nafion 膜干燥管的反吹流量,改变气提时间(5~25min)重复上述实验步骤,由 DMS 经过气提室回收率的大小确定最佳气提时间.

1.4.3 水蒸气及无机硫化物干扰的去除 高纯氮气鼓泡吹扫水样时,水蒸气、无机硫化物、VSCs 等易挥发的物质都会随气流吹入气提室.气体依次经过填充无水 CaCl_2 的可再生水气分离器和填充片状 NaOH 的无机硫化物吸收管利于避免水蒸气对系统的破坏及无机硫对检测的干扰.

2 结果与讨论

2.1 捕集温度

温度为-5~5 $^{\circ}\text{C}$ 的捕集管均能对 DMS 有效捕集,温度>5 $^{\circ}\text{C}$ 的捕集管未能对 DMS 完全捕集,造成测定峰面积降低.考虑到温度过低会造成捕集管周围结冰,给后续操作造成麻烦,选择 5 $^{\circ}\text{C}$ 为最

佳捕集温度.

2.2 解析温度

适当的解析温度可以使 VSCs 从捕集管中快速充分地解析且有较小的峰宽.大于 150 $^{\circ}\text{C}$ 的解析温度可以获得较理想的峰面积.为了利于 VSCs 从捕集管中迅速析出并且缩短进行下次实验的准备时间,选择 150 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳解析温度.

2.3 氧化温度

氧化温度决定了 VSCs 能否完全燃烧生成 SO_2 .燃烧炉温度<650 $^{\circ}\text{C}$ 时,DMS 不能被氧化成 SO_2 ,分析仪无法检测到信号.950~1050 $^{\circ}\text{C}$ 的燃烧温度可将 DMS 完全氧化成 SO_2 ,为确保环境水中其他种类的挥发性有机硫化物也能被完全氧化,选择 1000 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳氧化温度.

2.4 Nafion 膜干燥管反吹流量

标准气体经高温燃烧炉氧化后的产物在进入 SO_2 分析仪前需去除其中的水蒸气,以免水蒸气对的 SO_2 检测造成干扰和对分析仪造成损害.实验证实 Nafion 膜干燥管反吹流量为 100~360mL/min 时,检测出的 SO_2 峰面积较为理想.

2.5 最佳气提时间及气提温度

在最佳捕集温度 5 $^{\circ}\text{C}$ 、最佳解析温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 、最佳氧化温度 1000 $^{\circ}\text{C}$ 、Nafion 膜干燥管的反吹流量 100mL/min 的实验条件确定下,依照 1.4.2 中的流程,固定气提时间 20min,改变气提温度(25~75 $^{\circ}\text{C}$),检测结果如图 2 所示.

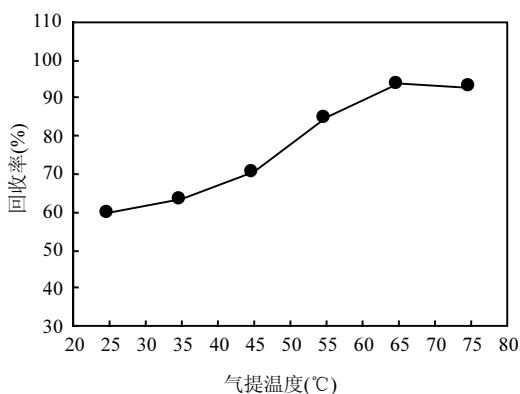


图2 气提室温度对 DMS 回收率的影响

Fig.2 Influence of the temperature of purge room on DMS recovery

图2表明,气提时间20min,气提室温度 $<65^{\circ}\text{C}$ 时,DMS 经过气提室的回收率为 60.1%~84.8%,温度 $\geq 65^{\circ}\text{C}$ 时 DMS 标准气体经过气提室的回收率约为 93.0 %,据此选择气提温度 65°C .

固定气提温度 65°C ,改变气提时间(5~25min),DMS 标气经过气提室的回收率检测结果如图3所示.当气提时间为5~15min,高纯氮气吹扫 DMS 经过气提室的回收率为 40.2%~55.7%,气提时间为20、25min,回收率分别为93.8%、94.1%.由于气提时间 $>30\text{min}$,待测气体会穿透捕集管,从实验效率和回收率角度考虑,选的气提时间为20min.

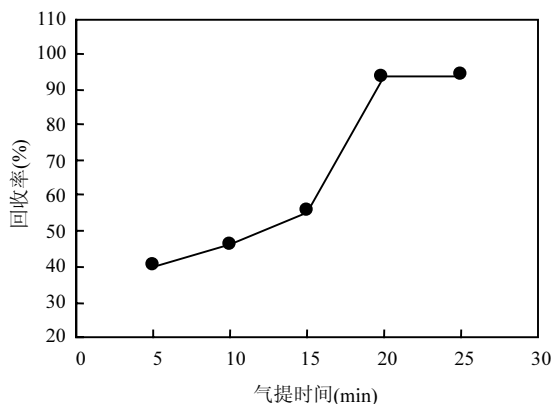


图3 气提时间对回收率的影响

Fig.3 Influence of the purge time on DMS recovery

2.6 无水 CaCl_2 除水性能及对 DMS 的吸附影响
不同颗粒大小的干燥剂其效果也是不同的.颗粒过大,干燥效果不理想;颗粒小,干燥效果好,可是容易造成气路阻塞^[6].本研究选用直径为 1~2mm 颗粒状的无水 CaCl_2 填充水气分离器.水气分离器温度为 18°C ,吹扫时间 $>10\text{min}$ 时,DMS 可完全穿透水气分离器而不会在无水 CaCl_2 上吸附.水气分离器温度为 35°C ,吹扫时间 $>5\text{min}$ 时,DMS 即可完全穿透水气分离器.

2.7 无机硫化物吸收管对 DMS 的吸附影响
根据酸碱中和原理,填充有片状 NaOH 的无机硫吸收管可以吸收气提时随高纯氮吹出的无机硫化物(如 SO_2 、 H_2S),并且没有副产物产生,对后续检测不造成影响.图4表明室温下吹扫时间

$>3\text{min}$,300mL/min 高纯氮气可将 DMS 标准气体完全吹出无机硫吸收管而不在其上吸附.

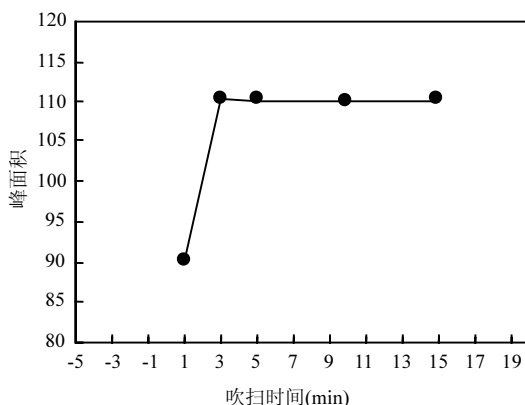


图4 室温下无机硫吸收管的吹扫时间对 DMS 穿透影响

Fig.4 Influence of the flowing time of inorganic sulfur absorption tube at room temperature on DMS penetrating

2.8 方法的精密度及回收率

总挥发性硫化物方法的精密度(用相对标准偏差 RSD 表示)由体积分数为 25.1×10^{-6} 的 DMS 标准气体在同一实验条件下进行 3 次平行实验求得.定量管体积分别为 0.08, 0.16, 0.24, 0.31, 0.39mL,对应的精密度分别为 5.3, 5.5, 4.5, 3.9, 3.8%,其不同体积定量管与对应的峰面积的拟合方程为: $y=394.53x-10.729$,相关系数为 0.9817.捕集管对 DMS 标准气体的回收率范围是 93.9%~120.6%,证实了挥发性有机硫化物能够在 5°C 捕集管中有效捕集,能够在 150°C 的捕集管完全解析.

2.9 标准溶液工作曲线的绘制及方法的检出限

取一定量二甲基硫标样加入内含甲醇的容量瓶中,立刻旋紧瓶塞,定容、摇匀 20~30min,放置电子天平上称重,计算该储备液的准确浓度为 2425ng/L,储备液封好后放在冰箱内避光保存.使用时用此储备液配制成 24~1940ng/L 的标准溶液,按 1.3 步骤进行分析,根据不同浓度的 DMS 所对应的峰面积 A ,在双对数坐标纸上绘制工作曲线(图5).

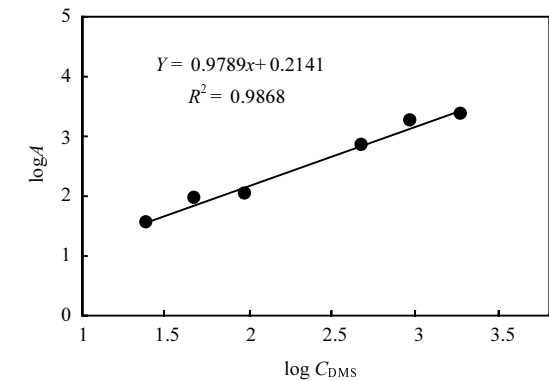


图 5 DMS 工作曲线
Fig.5 Working curve for DMS

将 20.00mL 超纯水作为空白样品,进行 5 次全程空白试验,计算相对标准偏差 S ,由根据公式,检测限=空白值的平均值+3×空白值测定的标准偏差,其挥发性有机硫化物的检测限为 6ng/L,具有较高的灵敏度。

3 加标回收率及水中总挥发性有机硫化物的检测

取 20.00mL 青岛市某池塘水样进行检测分

析,检测结果中总挥发性有机硫化物的含量为 1503~1911ng/L.另取相同浓度的池塘水样 19.50mL,并往其中加入浓度 40.02μg/L、体积 0.50mL DMS 标准溶液,分别进行 3 次平行实验(表 1),其加标回收率大于 91.6%.

表 1 池塘水水样的加标回收率
Table 1 Recovery for the spiked samples

池塘水样浓度 (ng/L)	加标后浓度 (ng/L)	平均实测浓度 (ng/L)	平均回收率 (%)
1503	2466	2259	91.6
1549	2511	2313	92.1
1718	2676	2473	92.4
1820	2775	2625	94.6
1863	2817	2679	95.1
1911	2864	2715	94.8

挥发性有机硫化物的不同检测方法及仪器的性能对比见表 2.

表 2 表明,本文建立的检测方法具有较好的精密度,回收率和检测限,可以用于环境水中总挥发性有机硫化物的检测.

表 2 挥发性有机硫化物检测方法的对比
Table 2 Comparison of detection method of VSCs

样品种类	富集方式	检测方法	仪器性能	来源
海水水样	吹扫捕集	GC-PFD	精密度<5%,平均回收率 85.6%,最小检出限 0.15ng S	杨桂朋等 ^[8]
海水水样	静态顶空	GC-PFD	精密度<6%,平均回收率 106%,DMS 最小检出限 20ng/L	王永华等 ^[9]
河流水样	吹扫捕集	GC-MS	精密度<6%,CS ₂ 、DMS、DMDS 检出限分别为 28,195,20ng/L	吴婷等 ^[2]
池塘水水样	吹扫捕集	高温氧化-紫外荧光法	精密度<5%,平均回收率 93.5%,VSCs 检测限 6ng/L	本研究

4 结论

4.1 建立了一种捕集、解析、氧化、紫外荧光检测技术,可用于水中痕量总挥发性有机硫化物的检测.

4.2 所建立方法的捕集温度 5℃,解析温度 150℃,氧化温度 1000℃,气提室温度 65℃,气提时间 20min,精密度 5.5%,检测限 6ng/L,加标回收率为 91.6%~95.1%.利用该装置对青岛市某池塘水样进行检测分析,检测结果中总挥发性有机硫化物的含量为 1503~1911ng/L.

参考文献:

[1] 聂亚峰,张晋华,张震.挥发性有机硫化物释放对全球环境的影响[J].上海环境科学,2000,19(10):466-468.

[2] 吴婷,易志刚,王新明.吹扫捕集-GC-MS-SIM 法测定水中挥发性硫化物[J].分析试验室,2007,26(4):54-57.

[3] 田旭东,胡敏.中国近海大气和海水中的挥发性硫化物的测定:[D].北京:北京大学,2004.

[4] 胡敏,唐孝炎,李金龙,等.海水中二甲基测定方法的研究[J].环境化学,1995,14(2):157-163.

[5] Ivey J P, Swan H B. An automated instrument for the analysis of atmospheric dimethyl sulfide and carbon disulfide [J]. Analytica Chimica Acta, 1995,306(2/3):259-266.

[6] 杨桂朋,康志强,景伟文,等.海水中痕量 DMS 和 DMSP 分析方法

- 的研究 [J]. 海洋与湖沼, 2007,38(4):93-98.
- [7] Sciare J, Mihalopoulos N, Nguyen B C. Spatial and temporal variability of dissolved sulfur compounds in European estuaries [J]. Biogeochemistry, 2002,59(1/2):121-141.
- [8] 杨桂朋, 厉丞烜. 海水中二甲基硫的光化学氧化研究[J]. 中国海洋大学学报, 2010,40(10):79-84.
- [9] 王永华, 焦念志. 顶空气相色谱法测定海水二甲基硫和浮游植物细胞二甲基硫丙酸的研究 [J]. 海洋与湖沼, 1996,27(1):46-50.
- [10] Ras M R, Borrell F, Marce R M. Determination of volatile organic sulfur compounds in the air at sewage management areas by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Talanta, 2008,74(4):562-569.
- [11] Bravo-Linares C M, Mudge S M. Temporal trends and identification of the sources of volatile organic compounds in coastal seawater [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2009,11(3):628-641.
- [12] Yang G P, Zhang H H, Su L P, et al. Biogenic emission of dimethylsulfide (DMS) from the North Yellow Sea, China and its contribution to sulfate in aerosol during summer [J]. Atmospheric Environment, 2009,43(13):2196-2203.
- [13] Sharma S, Lavoue D, Cachier H, et al. Long-term trends of the black carbon concentrations in the Canadian Arctic [J]. Journal of Geophysical Research, 2004, 109(15):D15203.1-15203.10.
- [14] Albro T G, Dreifuss P A, Wormsbecher R F. Quantitative determination of sulfur compounds in FCC gasolines by AED: a study of the effect of catalyst type and catalytic conditions on sulfur distribution [J]. Journal of High Resolution Chromatography, 1993,16(1):13-17.
- [15] Chan C Y, Chan L Y, Wang X M, et al. Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2002,36(12):2039-207.
- [16] Chung T Y, Chayase F, Kato H. Volatile components of ripe tomatoes and their juices, purées and pastes[J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1983,47(2):343-351.
- [17] Eschenbruch R, DE Mora S J, Knowles S J, et al. The formation of volatile sulphur compounds in unclarified grape juice [J]. Vits, 1986,25(1):53-57.
- [18] Richards S R, Rudd J W M, Kelly C A. Organic volatile sulfur in lakes ranging in sulfate and dissolved salt concentration over five orders of magnitude [J]. Limnology and Oceanography, 1994, 39(3):562-572.
- [19] Sullivan J J, Quimby B D. Characterization of a computerized photodiode array spectrometer for gas chromatography-atomic emission spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 1990,62(10): 1034-1043.
- [20] Wardencki W. Problems with the determination of environmental sulphur compounds by gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1988,793(1):1-19.

作者简介: 王艳君(1988-),女,福建福州人,硕士,主要研究方向为海洋环境分析。

《中国环境科学》刊发的论文获“马塔切纳青年优秀论文奖”

经中国环境科学学会推荐,《中国环境科学》2006年第5期发表的侯彦峰等人的文章“定量 RT-PCR 检测雌二醇诱导的青鳉鱼基因表达”,2007年第5期发表的程书波等人的文章“上海市地表灰尘中 PAHs 的来源辨析”及2008年第5期发表的庞洪涛等人的文章“新型气升式氧化沟流体力学特性的数值模拟”分别荣获马塔切纳基金会授予的2006年度第四届、2007年度第五届、2008年度第六届“马塔切纳青年优秀论文”。每篇获得奖金500美金。

马塔切纳基金会成立于2001年,由中国科学院地学部负责管理,委托中国地理学会协助日常事务和资金运作。基金来源由意大利企业家马塔切纳先生捐赠,并因此命名。基金会设立的“马塔切纳青年优秀论文奖”旨在鼓励地学与资源环境领域的青年科技工作者,推动我国资源环境与地学科技事业的发展。