

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.11.021

大气中二甲基硫在线监测技术研发^{*}

黄 昆¹ 曾立民^{1**} 于雪娜² 胡 敏¹

(1. 北京大学环境科学与工程学院,环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京,100871;

2. 武汉市天虹仪表有限责任公司,武汉,430223)

摘 要 本研究研发出一种新型的大气二甲基硫在线监测及标定技术,采用低温捕集-热解析装置采样及气相色谱-火焰光度检测器(FPD)检测分析.环境大气样品经 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 除水后,以 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速在 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下被空石英毛细管捕集 15 min ,然后在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下解析进入气相色谱分析,采用对含硫化物具有很好选择性的FPD检测.该系统时间分辨率为 30 min ,最低检出限为 $8.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,回收率为 $93.4\%\text{—}95.9\%$ ($n=6$),精密度为 1.5% ($n=6$),可检测浓度范围为 10^3 .经过 10 d (2013年1月5日至1月14日)的连续观测表明:北京城市冬季大气中二甲基硫的浓度平均值为 $20.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,且夜间浓度高于白天,燃烧源可能是北京冬季城市大气二甲基硫的来源之一.

关键词 二甲基硫,低温捕集,在线监测,燃烧源.

大气中二甲基硫(DMS)是全球硫循环里重要的天然排放产物,其主要来自于海洋排放(约占 $85\%\text{—}98\%$),陆地土壤,植被,湿地等自然源排放占到 $2\%\text{—}15\%$ ^[1],而人为源排放的所占比例小于 1% ^[2].二甲基硫在大气传输过程中易发生光化学氧化反应生成二甲基亚砷、 SO_2 、甲磺酸(MSA)等中间产物,进而生成硫酸或硫酸盐^[3-5].其中MSA是形成酸雨的重要天然成分,而硫酸盐是大气颗粒物主要成分,将参与成云,影响大气辐射平衡,继而引发气候变化^[6].二甲基硫被认为是MSA唯一前体物,因而,测定环境大气中二甲基硫浓度及其变化是认识大气硫循环及其气候效应的关键.

二甲基硫由于其浓度低、反应活性强、大气中寿命低(DMS在大气中的寿命在清洁大气中可以长达一周左右,在污染大气中的保留时间可以短到几个小时),又极易被吸附,一直是大气监测领域的难题^[7].现有的监测方法包括离线方法和在线方法,离线的分析方法主要有吸附管-热脱附-气相色谱法^[8]、采样袋/罐采样-预浓缩-气质联机法^[9-10]等,离线分析方法具有采样灵活,可以实现多区域同时采样等优点,但是由于二甲基硫反应活性及吸附性强,离线采样易带来样品损失及人为干扰,且时间分辨率低,采样分析过程复杂,人力成本高,所以离线方法不足以满足现有的研究需求.在线方法一般是结合预浓缩及色谱分析的在线系统^[11],但目前还没有商品化的仪器,现有的在线测量系统多不成熟,虽能够实现二甲基硫的在线监测,但适用环境有限,多局限于实验室研究,难以满足有关二甲基硫在大气中的浓度分布及迁移转化、自然源二甲基硫排放通量等研究的需求.

针对上述问题,本研究研发一套大气中二甲基硫的在线监测技术,利用低温结合空石英管对二甲基硫进行捕集预浓缩,然后迅速加热升温解析,目标物质进入色谱分析检测,采用火焰光度检测器(FPD),并对色谱分离及检测条件进行优化.实验结果表明,该技术检测限低,灵敏度高,而且性能稳定,实现了对环境大气中二甲基硫的在线监测,并可应用于外场观测研究.

1 实验部分

1.1 配件和材料

采用的低温捕集系统是自行设计的低温冷阱,温度能达到 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$),热解析装置采用自行

2013年1月31日收稿.

^{*} 国家重大科学仪器专项(2012YQ060027);成渝地区大气灰霾特征与控制途径研究(201009001);东亚地区大气污染物跨界输送及其相互影响与应对策略研究(201009002)资助.

^{**} 通讯联系人, Tel:010-62756333; E-mail:lmzeng@pku.edu.cn

研制的大功率微场闪热技术,能够使捕集阱温度在 10 s 内从 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 迅速上升到 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,分析系统为配有 FPD 检测器的岛津 GC-2014. 整个监测系统中还用到的配件有:两位六通电磁阀(美国 VICI 公司),全聚四氟乙烯两位三通电磁阀(日本高砂公司),质量流量控制器(七星华创公司),数据采集卡(宝创源公司)等.

所用的标气(二甲基硫单标,浓度为 $37.9\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,稀释平衡气为高纯氮气)、FPD 检测器所用的助燃气均为北京华元气体有限公司提供;FPD 检测器所用的燃烧气及气相色谱所用的载气均由氢气发生器(北京温岭仪器有限公司)产生;气路均采用聚四氟乙烯材料.

1.2 实验装置及分析方法

本研究的主要思路为:实现自动进样,样品先经过低温除湿,然后在低温下被捕集阱捕集,再快速升温热解析,载气将解析出的样品带入色谱柱分离,然后由 FPD 检测器检测.

本实验色谱条件为:程序升温, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, $14\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$,然后保持 2 min;采用 GS-Gaspro 毛细管柱($30\text{ m}\times 0.32\text{ mmID}$);载气为氢气,载气流量为 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;FPD 燃烧气(氢气)流量为 $90\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,助燃气(空气)流量为 $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,FPD 检测器的温度设置为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$.

图 1 为该系统的主要气路结构图,采样泵提供采样动力,并有质量流量控制器 1 控制采样流量,采样时样品进入系统的次序为:颗粒物过滤装置—电磁阀 1—除水阱—两位六通阀—捕集阱—电磁阀 2—质量流量控制器 1—采样泵—排空;分析时两位六通阀转换,捕集阱中加热装置启动,载气 H_2 经过捕集阱将解析出来的样品带入 GC 进行检测;该系统还设置了反吹程序,即解析结束后对气路进行反吹,减少样品残留引起的样品交叉污染,反吹时一路氢气依次经过质量流量控制器 2、电磁阀 2、两位六通阀、捕集阱、除水阱、电磁阀 1,然后排空. 该系统中所用的颗粒物过滤装置为装有 Teflon 膜(孔隙 $2\text{ }\mu\text{m}$)的过滤器.

其中除水阱为内径 1.2 mm 、长 460 mm 的薄壁去活石英管,捕集阱为内径 0.53 mm 、长 460 mm 的空毛细管柱,能在 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时高效率的对二甲基硫进行捕集,而且在高温解析后对目标物质的残留少. 除水阱及捕集阱所用的加热装置由低压大功率变压器、加热管、测温丝、控温芯片组成. 能够在 10 s 内从 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升到所需的温度(例如 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$),并保持恒定,以保证低温除湿及热解析的稳定及效率.

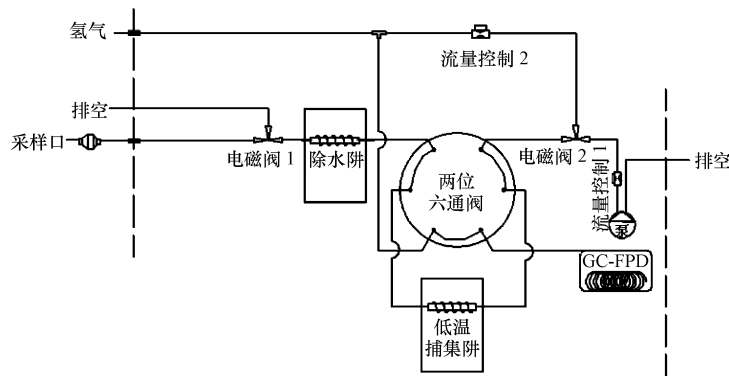


图 1 二甲基硫在线监测系统气路结构图

Fig.1 Flow diagram of DMS online-monitoring system

分析流程如下,采样:待除水阱温度达到目标温度并稳定后,采样泵开始工作,大气样品沿采样管经过除水阱除水,再经过捕集阱,目标化合物在低温下被空石英毛细管捕集,其他未被捕集的气体成分被泵排出.

解析前吹扫:采样结束后,两个电磁阀均转换状态,除水阱控温系统停止工作,一路氢气逆采样气路依次经过捕集阱、除水阱然后排空,使得系统在纯氢气的环境下解析,减少那些未被捕集下来的氧化性物质的干扰.

热解析、分析:两位六通阀位置转换,加热热解析装置启动,GC 载气经过捕集阱,将解析出来的目标物质带入 GC 进行分离检测.

解析后反吹:为避免样品间的相互干扰,在每分析完一个样品后都对系统进行解析后反吹,气路与

解析前吹扫气路相似,同时除水阱及捕集阱的加热装置开始工作,二者温度设置为高于解析时温度 20 ℃并维持 2 min.

为避免样品在采集、分析的过程中由于吸附而带来的损失,整套系统采样气路均采用对二甲基硫吸附较小的 Teflon 管连接,连接气路的接头均采用聚四氟乙烯材料,并对两位六通电磁阀的阀头进行 100 ℃ ± 5 ℃ 恒温伴热.

整个系统通过结合 VB 编程及数据采集卡与系统中各重要部件进行联动,实现整个系统的自动连续采样、分析,而且可以通过 VB 程序灵活改变仪器各采样参数,例如采样时间、采样流量、解析温度、解析时间等.同时可以通过数据采集卡记录各个样品的相关情况,例如采样时间,采样实际流量等,以备后续数据分析需要.

1.3 配气装置的设计

目前市场上能提供的二甲基硫标气的最低浓度一般是 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 水平,而环境大气中二甲基硫的浓度一般在 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ — $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 水平范围^[12],而为保证工作曲线的可靠性,工作曲线的浓度范围应涵盖大气实际浓度范围,这么低大气浓度大约需要的稀释倍数为 10^6 ,而普通的配气仪无法达到这一要求,为此本实验自行设计了配气装置,其结构示意图如图 2 所示.本装置结合动态稀释和静态稀释两种方法:首先进行动态稀释,通过限流管 H 控制标气(DMS 浓度为 $37.9\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$)流量与稀释气(高纯氮气,由质量流量控制器 A 控制流量),于混合腔 G 内充分混合稀释,混合腔 G 为 1/2 英寸(外径)聚四氟乙烯管,长约 20 cm;一级稀释后的气体持续经过定量环 C 然后排空,再通过六通阀 F 的切换,一路恒定流量的高纯氮气(通过质量流量控制器 B 控制流量)将定量环中一级稀释气带入 3.2 L 的 summa 罐中,并持续注入高纯氮气,最后罐内充入气体总体积为 5 L(常压状态下),进行静态稀释,最终罐压达到 22 psi,留待备用.

DMS 由于其较强的吸附性在配制标气的过程中容易损失,造成配制不准确.本装置为减少管壁吸附带来的样品损失,采用了伴热的技术,对混合腔 G、与混合腔相连的气路、两位六通电磁阀 F、定量环 C 及进入 summa 罐之前的管路都伴以 100 ℃ (± 5 ℃) 恒温加热装置(图 2 中带“....”相伴的气路表示有恒温加热装置).普通的质量流量控制器的阀座均为不锈钢材料,对 DMS 具有较强吸附,易造成标气浓度的不准确,本装置采用限流管 H、两位三通电磁阀 D 及流量计 E 共同控制.在进行动态稀释时 DMS 标气通过限流管 H 后进入混合腔 G,当动态稀释结束后,两位三通阀 D 切换位置,标气经过流量计 E 然后排空,从而获得 DMS 标气这一段时间的流量值.在进行动态稀释时,有时会因为稀释后气体流量较大,而定量环 C 及两位六通阀 F 阀体管路的限流作用造成混合腔 G 压力增大,会影响到限流管 H 的流量控制,所以在混合腔 G 及六通阀 F 之间设置三通,将较大流量的一级稀释气排空以尽可能减小混合腔的压力.进行静态稀释时,采用恒定流速乘以时间获取最终进入 summa 罐的气体总量,通过定时器控制两位三通阀 J,以保证进入罐中的气体量的准确性.

该配气系统配制标准样品的重现性评估如图 3 所示,10 个样品的峰面积平均值为 70680,标准偏差为 1204,相对标准偏差为 1.7%.

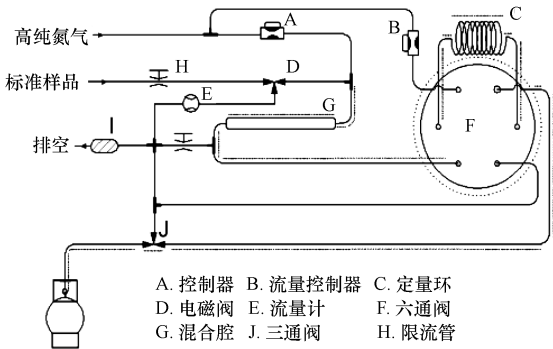


图 2 配气装置结构图

Fig. 2 Schematic diagram of calibration system

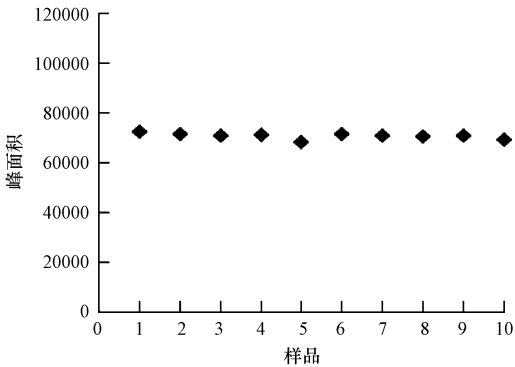


图 3 系统重现性评估

Fig. 3 Evaluation results of the system reproducibility

2 结果与讨论

2.1 大气中氧化物对整个测量结果的影响

二甲基硫作为还原性硫化合物中的一种,极易在捕集及解析的过程中与强氧化物共存而发生反应造成样品损失^[12],通常认为臭氧造成的影响最大^[13-14]. 本实验采用 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温捕集并且在采样结束之后、样品加热解析之前设置了氢气反吹程序,即用氢气对管道进行反吹,使加热解析在纯氢气环境下进行,避免管路中残留的臭氧等较强氧化性物质的干扰. 但在捕集二甲基硫的过程中,二氧化硫也会同时被捕集下来,为探讨二氧化硫在整个测试过程中是否会对二甲基硫的检测造成影响,本实验配备两罐同一浓度的二甲基硫样品,在其中一罐中添加二氧化硫气体,二氧化硫在该罐中的浓度水平与在大气中实际浓度水平相仿(浓度为 $112.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),同样的测试条件,每个样品重复 3 次,查看两个样品的二甲基硫出峰的峰面积大小,结果表明二者的峰面积无明显差异并对 DMS 测量没有造成影响,而且有文献报导二甲基硫与二氧化硫的反应并不明显^[15],所以在本实验装置未加额外的去氧化装置,以减少二甲基硫在采样过程的吸附损失.

2.2 采样体积及采样流速的确定

田旭东^[12]、牟玉静^[16]等人的研究结果表明,二甲基硫在大气中的浓度水平为 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ — $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 范围,本研究所采用的 FPD 检测器的最低检出限为 $7.6\text{ }\mu\text{g}$ 的硫,线性浓度范围为 10^3 ,为更好表征实际大气浓度变化及获取较好的色谱图的出峰效果,通过计算确定采样体积为 900 mL . 为确保目标化合物能够被有效捕集,兼顾较高的时间分辨率,通过质量流量控制器控制,分别设置 20 、 40 、 60 、 80 、 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 等采样流速,以考察采样流速对采样的影响. 实验结果表明,流速在 20 — $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 范围内变化对二甲基硫的捕集效率影响不大($\pm 5\%$),但考虑到流速越大越易引起捕集阱温度的波动以及流速越小系统时间分辨率越低,所以最终选取采样流速为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,捕集时间为 15 min .

2.3 除水温度的选择

环境大气样品中含有的水分,有可能在采集的过程中对捕集阱造成冰堵,而且会对目标化合物的检测分析造成影响,所以在样品进入捕集阱前需要进行除水. 本实验采用在捕集阱前方设置去活石英空管低温冷冻除水(除水阱),为保证能够有效的去除样品中的水分,而且不影响目标化合物的后续捕集分析,分别在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间进行除水效率测试. 实验结果表明,随着除水温度的降低,目标化合物在除水阱的损失越严重,但温度高于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,采样体积达到 900 mL 时容易引起捕集阱的冰堵,所以综合各方面因素,最终选取采样过程除水阱的除水温度为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.4 解析温度及解析时间的确定

为保证目标物质在捕集之后能被充分解析,本实验采用 $1.25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的二甲基硫标准样品分别对 60 、 70 、 80 、 90 、 100 、 110 、 120 、 130 、 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的解析温度进行测试(解析时间为 3 min),在其他条件一致的情况下,发现解析温度在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时二甲基硫峰的峰面积达到最大. 同时本实验还进行了解析时间的条件测试,发现在 2 — 6 min 的解析时间内二甲基硫峰的峰面积大小并无明显区别,考虑到使整套系统获得更高的时间分辨率,本研究将解析时间设定为 2 min .

2.5 建立标准工作曲线

配制 36.0 、 143.9 、 334.9 、 564.6 、 $1372.9\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 等 5 个梯度浓度的 DMS 标气,按照正常采样程序采样(除水温度为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$,采样时间为 15 min ,采样流速为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,解析温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,解析时间为 2 min)及分析标准浓度 $143.9\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 的样品色谱图如图 4 所示. 每个样品重复检测两次,取平均值,根据分析结果建立工作曲线,采用浓度的对数作为横坐标(x),峰面积的对数作为纵坐标(y)进行线性拟合^[12,16]. 结果为: $y = 1.794x - 1.249$, $R^2 = 0.9977$ (如图 5 所示).

2.6 系统回收率及精密度

按照正常采样程序对 $164.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 DMS 标准气体采样分析 6 次,将测定的浓度值与实际标准值相比,得出仪器的回收率为 93.4% — 95.9% ($n = 6$),仪器的精密度为 1.5% ($n = 6$),该二甲基硫在线监测技术的回收率和精密度均优于离线采样方法(见表 1).

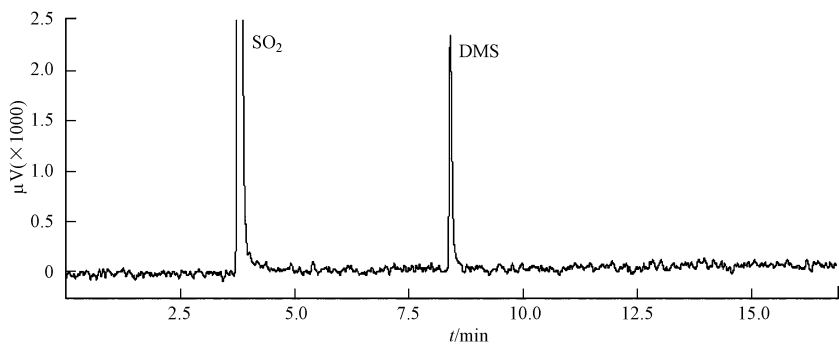


图 4 标准样品色谱谱图

Fig. 4 Chromatogram of a standard sample

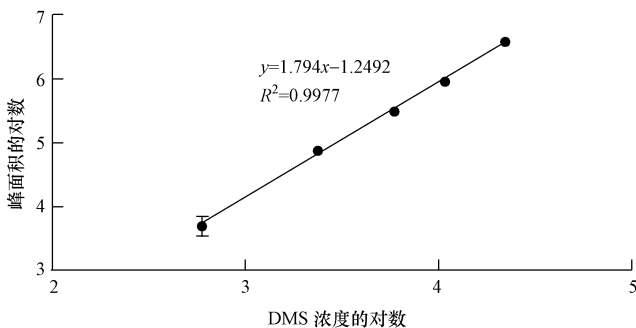


图 5 二甲基硫的工作曲线

Fig. 5 Calibration curve of DMS

2.7 系统检出限

本实验采用贝塞尔公式法^[17]对仪器的最低检出限进行评估,对 10 份浓度为 $164.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 的标准气体按照正常采样程序采样及分析,10 个样品的峰面积平均值为 70680,标准偏差为 1204,相对标准偏差为 1.7%,所以根据贝塞尔公式法:

$$D_L = \frac{\kappa \cdot S}{A/C} D_L = \frac{\kappa \cdot S}{A/C}$$

其中, $\bar{A}$ 为平均峰面积, S 为标准偏差, C 目标物质的浓度, D_L 为仪器的最低检出限, κ 为常数(取 $\kappa=3$),则算出 $D_L = 8.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,换算成质量最低检出限为 7.6 pg,另外所用 FPD 的检测范围为 10^3 ,所以该监测技术的检测范围也为 10^3 .

整套系统时间分辨率高、检出限低、灵敏度高.系统各参数、性能指标及与离线方法比较如表 1 所示.且该系统可连续稳定运行,本实验装置运行过程中日常维护工作量少,能广泛适用于野外采样.

表 1 系统运行参数及性能指标

Table 1 Specifications of the system

运行参数		性能指标	本装置	离线方法 ^[12]
采样流速	$60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	最低检出限	7.6 pg	387 pg
采样时间	15 min	最低时间分辨率	30 min	—
除水温度	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$	最低回收率	$93.4\% - 95.9\% (n=6)$	$(80 \pm 6)\% (n=5)$
捕集温度	$-100\text{ }^{\circ}\text{C}$	最低精密度	$1.5\% (n=6)$	$5.59\% (n=5)$
解析温度/时间	$90\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ min}$	最低检测范围	10^3	—

2.8 环境浓度测定

按上述确定的采样程序于 2013 年 1 月 5 日至 1 月 14 日连续采取环境样品,采样地点于北京市海淀区北京大学校园内.环境样品的色谱谱图如图 6 所示,该期间 DMS 浓度变化如图 7 所示,其中 DMS

浓度最大值为 $125.0\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均浓度为 $20.4\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. 为探究北京 DMS 的污染源, 将周边同一时间段的一次污染物 CO 、 NO_x 数据(相距 400 m , 高度 30 m)与之对比, 结果分别如图 7、8 所示, 发现 DMS 与 CO 、 NO_x 均有较好的相关性, 相关性系数 R^2 分别为 $0.71(n=369)$ 、 $0.56(n=369)$. 冬季 CO 常被作为燃烧源的示踪物^[9], 冬季城市大气中的 NO_x 也主要是来自于燃烧源(机动车尾气排放), 从而说明北京的燃烧源可能对 DMS 的浓度有较大贡献. 图 9 为 DMS 在这期间的日变化图. 由图 9 可见, 夜间 DMS 浓度要比昼间高, 这主要是因为冬季夜间逆温层要比昼间低, 不利于污染物的扩散, 而且由于在白天, 特别是午间会有较强的光化学氧化反应, DMS 由于其较强的还原性易被氧化损耗. 在夜间 21:00 左右及凌晨 3:00 左右出现两个峰值, 这可能是由于供暖期在这两个时段燃料量加大的原因, 这也在一定程度上可以说明燃烧源对冬季北京城市大气中 DMS 浓度会有贡献.

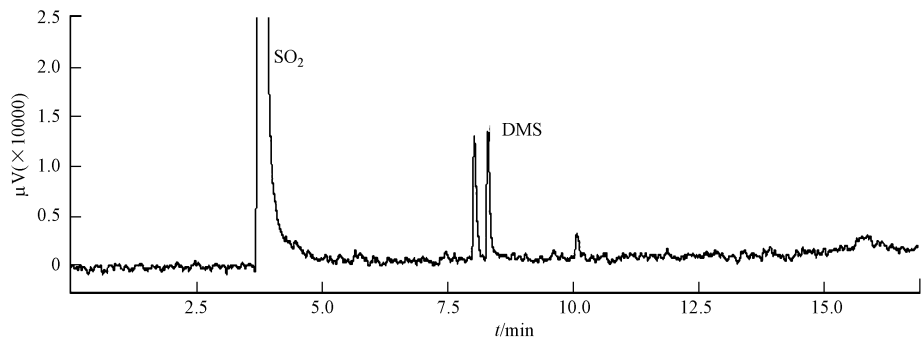


图 6 环境样品色谱谱图

Fig. 6 Chromatogram of an ambient sample

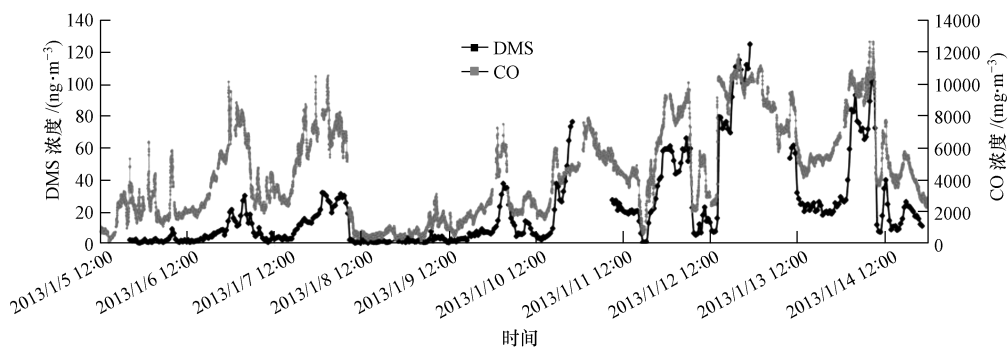


图 7 北京冬季大气中 DMS 与 CO 浓度变化

Fig. 7 Time series of measured DMS and CO in the atomsphere of Beijing during Winter

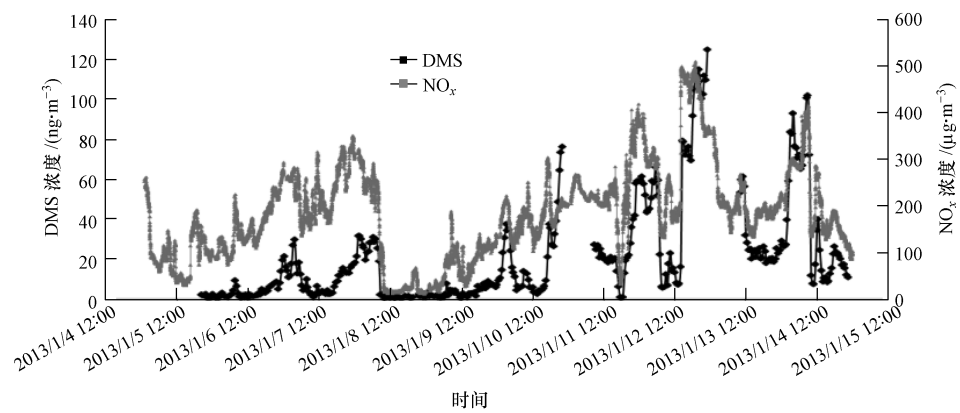


图 8 北京冬季大气中 DMS 与 NO_x 浓度变化

Fig. 8 Time series of measured DMS and NO_x in the atomsphere of Beijing during Winter

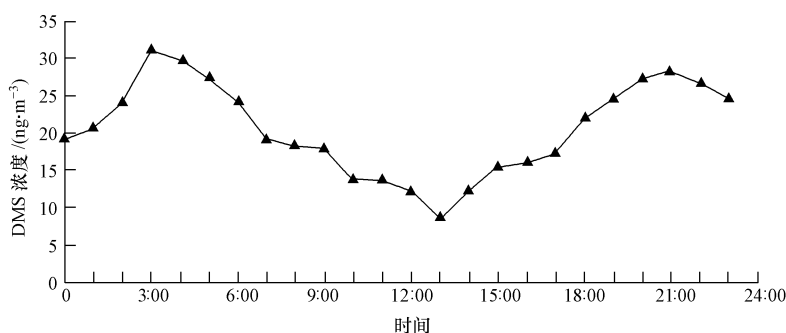


图9 北京冬季大气中 DMS 的日变化

Fig.9 Diurnal variation of DMS in the atomosphere of Beijing during Winter

3 结论

(1)本研究建立了一套大气二甲基硫的在线监测及标定技术,通过低温富集-加热解析的方式进行采样并基于 GC-FPD 检测.整套系统时间分辨率高、检出限低、灵敏度高,为二甲基硫的浓度水平分布、迁移转化规律的研究及其自然源排放通量数据的获取提供了有力在线监测手段.

(2)2013 年 1 月 5 日至 1 月 14 日连续观测表明:冬季北京城市大气中 DMS 浓度平均值约为 $20.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,DMS 在夜间的浓度要高于白天的浓度,且与大气中 CO 、 NO_x 等与燃烧源有关的一次污染物的变化趋势有较好相关性,说明冬季燃烧源可能对城市大气中 DMS 的浓度有贡献.

致谢:感谢北京大学环境科学与工程学院吴宇声在本文数据比对方面所提供的帮助.

参 考 文 献

- [1] Watts S F. The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide[J]. Atmospheric Environment, 2000,34:761-779
- [2] Schäfer H, Myronova N, Boden R. Microbial degradation of dimethylsulfide and related C1-sulfur compounds: Organisms and pathways controlling fluxes of sulfur in the biosphere[J]. Journal of Experimental Botany, 2010,61: 315-334
- [3] Bates T S, Lamb B K, Guenther A, et al. Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1992,14: 315-337
- [4] Gaston C J, Pratt K A, Qin X Y, et al. Real-time detection and mixing state20 of methanesulfonate in single particles at an inland urban location during a phytoplankton bloom[J]. Environmental Science Technology, 2010,44: 1566-1572
- [5] Bardouki H, Berresheim H, Vrekoussis M, et al. Gaseous (DMS, MSA, SO_2 , $\text{H}_2 \text{SO}_4$ and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species over the northeastern coast of Crete[J]. Journal of Physical Chemistry -US, 2003, 3:1871-1886
- [6] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Climate change 2001: radiative forcing of climate [M]. NewYork: Cambridge University Press,2001
- [7] 马奇菊,中国近海二甲基硫的排放及其对硫酸盐的贡献[D]. 北京:北京大学博士论文,2004:57-60
- [8] 马奇菊,胡敏,田旭东,等,青岛近岸海域二甲基硫排放和大气中二甲基硫浓度变化[J]. 环境科学, 2004, 25(1):20-24
- [9] Guo H, Simpson I J, Ding A J, et al. Carbonyl sulfide, dimethyl sulfide and carbon disulfide in the Pearl River Delta of southern China: Impact of anthropogenic and biogenic sources[J]. Atmospheric Environment,2010,44:3805-3813
- [10] Pal R, Kim K H, Jeon E C, et al. Reduced sulfur compounds in ambient air surroundingan industrial region in Korea[J]. Environmental Monitoring and Assessment,2009, 148:109-125
- [11] Kim K H, Jeon E C, Koo Y S, et al. An on-line analysis of reduced sulfur gases in the ambientair surrounding a large industrial complex [J]. Atmospheric Environment. 2007,41:3829-3840
- [12] Cooper D J, Saltzman E S. Measurements of atmospheric dimethylsulfide and carbon disulfide in the western Atlantic boundary layer[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1991, 12: 153-168
- [13] 田旭东,胡敏,马奇菊. 青岛环境大气和海洋表层水中挥发性硫化物的测定[J]. 环境科学学报,2005,25(1):30-35
- [14] Johnson J E, Bates T S. Atmospheric measurements of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, and carbon disulfide using electron capture sulfur detector [J]. Journal of Geophysical Research, 1993, 98(D4): 23411-23421

[15] Yin F D, Grosjean D, Seinfeld J H. Photooxidation of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide. I: Mechanism development[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1990, 11: 309-364

[16] 牟玉静, 吴海, 宋文质, 等. 大气中还原态硫化化合物的测定[J]. 环境化学, 2003, 22(1): 32-37

[17] 李海峰. 检出限几种常见计算方法的分析和比较[J]. 光谱实验室, 2010, 27(6): 2465-2468

Online monitoring technique for Dimethyl Sulfide in the atmosphere

HUANG Kun¹ ZENG Limin^{1*} YU Xuena² HU Min¹

(1. State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing, 100871, China; 2. Wuhan Tianhong instruments Ltd, Wuhan, 430223, China)

ABSTRACT

A new online dimethylsulfide (DMS) measurement technique was developed with a combination of cryo-trapping-thermal desorption and GC-FPD (Gas Chromatography-Flame Photometric Detector), which can be used for both atmospheric monitoring and calibration. Samples were deprived of air water at a low temperature (−20 °C), trapped into a hollow quartz capillary (−100 °C) at a flow rate of 60 mL·min^{−1} during 15 minutes, and then desorbed at 90 °C. Finally the sample was detected by GC-FPD for sulfur containing compounds. This system showed good performance with low detection limit of 8.4 ng·m^{−3} and recovery rates of about 93.4%—95.9% (RSD = 1.5%, n = 6). Continuous measurement of DMS from January 5th to 14th 2013 in Beijing was executed with the mean concentration of 20.4 ng·m^{−3}. The nighttime concentration was higher than daytimes, which might be attributed to the combustion sources during the heating period of Beijing.

Keywords: dimethylsulfide, cryo-trapping, online monitoring, combustion source.



PerkinElmer 的 DairyGuard™ 可用于筛查奶粉中未知掺杂成分分析

PerkinElmer Inc. 推出 DairyGuard™ 奶粉分析仪,它是一台专门为食品供应商和生产商所开发的近红外(NIR)光谱仪. DairyGuard 是可用于检测未知掺杂成分和已知化合物(如蛋白质、水分和脂肪含量)的系统. DairyGuard 结合更快的制备和采样时间,可获得实时结果,从供应链风险直至奶粉的安全和质量整个过程提供高度保护.

随着供应链复杂性及潜在次品回收可能性的增加,食品生产商需要一套现成解决方案,可准确且经济地筛查出奶粉中已知和未知污染物. DairyGuard 分析仪所预先设定的奶粉具体分析数学模型类似于“指纹”,无需进行前期仪器配置. DairyGuard 在不足 1 分钟的时间内即可准确地判断出某一批次产品是否可安全地用于后续生产,或是否仍需要进一步的分析.

为了避免食品安全问题,如 2008 年的三聚氰胺事件,食品生产商必须进行筛查,不仅要筛查已知污染物(如农药和药物残留成分),而且还要筛查可能会成为不安全替代成分的未知污染物. DairyGuard 将使食品供应商对其产品成分更具信心,而且它还有助于确保为消费者提供安全最终产品.