

海水和大气中挥发性硫化物分析方法的研究

朱蓉¹ 张洪海¹ 杨桂朋^{*1,2}

¹(中国海洋大学化学化工学院,青岛 266100)

²(海洋国家实验室海洋生态与环境科学功能实验室,青岛 266071)

摘要 建立了大气和海水中的挥发性硫化物的气相色谱分析方法,确定了最佳实验条件。为了适应不同的基质和保存方式,大气和海水样品采用了不同的分析方法。测定大气样品时,采用大气采样罐及三级冷阱预浓缩气相色谱-质谱联用技术,而海水样品采用吹扫捕集-气相色谱测定。本方法测定大气挥发性硫化物的线性范围较好,精密度的为 7.7% ~ 15.1%,检出限为 0.23 ~ 4.7 ng;海水中挥发性硫化物的精密度为 3.5% ~ 5.3%,检出限为 2.5 ~ 3.5 ng。将本方法用于青岛近海海水和大气中硫化物的测定,测得海水中羰基硫、二甲基硫和二硫化碳的平均浓度分别为(268±58) pmol/L、(1264±0.2) pmol/L、(19±2) pmol/L,大气中的平均浓度为 543±39、39±9 和 56±20 ($\times 10^{-12}$, V/V)。本方法可准确测定海洋环境中的挥发性硫化物。

关键词 挥发性硫化物;羰基硫;二甲基硫;二硫化碳

1 引言

挥发性硫化物(Volatile sulfur compounds, VSCs)主要指含硫的挥发性有机物,包括羰基硫(Carbonyl sulfide, COS)、二甲基硫(Dimethyl sulfide, DMS)、二硫化碳(CS₂)、甲硫醇(Methyl mercaptan, MT)和二甲基二硫(Dimethyl disulfide, DMDS)等。这些气体大多是还原态的,因此挥发性硫化物也可以称为还原性硫化物(Reduced sulfur compounds, RSCs)。VSCs 的海气扩散以及在大气对流层中能被氧化生成 SO₂,最终形成了硫酸盐气溶胶,并参与全球硫循环。VSCs 除了对人类健康有影响外^[1],还与全球变暖、酸沉降和云组成关系密切,相比其它温室气体,VSCs 对全球气温的调节起着更为关键的作用^[2-4]。

VSCs 主要来源于海水中的藻类等浮游生物,其释放的硫源约占 46%,表面海水中的有机硫化物通过分子扩散和湍流扩散的综合作用进入大气。据文献报道,在开阔海域海洋 DMS 通量为 19 ~ 58 Tg(S)/a^[5],CS₂ 和 COS 通量较小^[6,7],分别为 0.23 和 0.35 Tg(S)/a。由于 VSCs 浓度极低,浓度跨度范围很大($\text{ng}/\text{m}^3 \sim \mu\text{g}/\text{m}^3$),且自身有挥发性和易吸附等特点,所以测定前需采用预浓缩技术,以降低检出限,减少或消除干扰。目前,测定 VSCs 主要方法为气相色谱法(Gas chromatography, GC)^[8,9],根据所配的检测器的不同,结果会有差别,如火焰光度检测器(Flame photometric detector, FPD)^[10,11]、质谱检测器(Mass spectrometry detector, MSD)和原子发射光谱检测器(Atomic emission spectrometry detector, AED)^[12-14]等。目前,对海水中 DMS 的测定的报道很多^[15,16],对 VSCs 的多组分同时测定鲜有报道,这是由于海洋环境中各组分 VSCs 的含量差别很大,且测定时分离比较困难。本研究建立了气提-冷阱捕集-热解析气相色谱法测定海水和大气中 VSCs 的方法。与文献方法相比,本方法针对大气和海水样品采用了不同的分析装置,以适应样品不同的基质、浓度差别和保存方式。另外,本方法检出限低,灵敏度及准确度良好,并极大消除了样品的残留干扰,保证了分析结果的准确性,已成功用于青岛近海样品挥发性硫化物的测定。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

Agilent 6890 气相色谱仪、Agilent 5973 质谱仪(Agilent 公司);采样罐清洗系统、低温预浓缩系统、

2017-05-08 收稿;2017-08-08 接受

本文系国家重点研发计划项目(No. 2016YFA0601301)、国家自然科学基金项目(Nos. 41576073, 41320104008)、青岛海洋科学与技术国家实验室“鳌山人才”建设工程经费资助。

* E-mail: gpyang@ouc.edu.cn

动态稀释仪(Nutech 公司);火焰光度检测器(FPD);不锈钢采样罐(Canister, 3.2 L);全自动空气源(北京东方精华苑科技有限公司);全自动氢气发生器(北京赛克赛斯氢能源有限公司);CP-Sil 5 CB 弹性毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);吹扫-捕集前处理装置(自行设计),捕集管为聚四氟乙烯管(上海安谱科学仪器有限公司);Nafion 干燥管(Perma Pure, 美国 Toms River 公司);手动六通进样阀(美国 VICI 公司);进样注射器(100 mL, SGE Analytical Science);聚四氟乙烯样品瓶(上海安谱科学仪器有限公司)。

1 mg/L 的 3 种 VSCs(COS、DMS、CS₂) 标准样品(色谱纯, 99.9%, 北京明尼克分析仪器设备中心);高纯氮(≥99.999%)、液氮(青岛天源气体制造有限公司)。

2.2 分析实验装置

图 1A 和图 1B 分别描述了海水和大气样品中 VSCs 的分析实验装置。

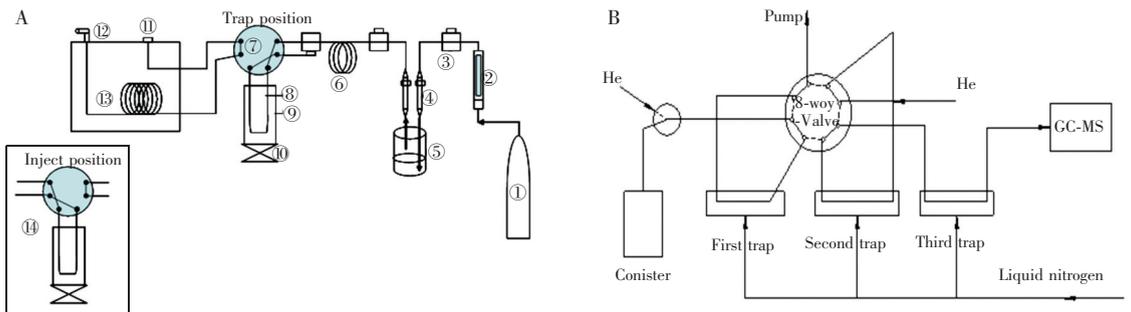


图 1 海水样品实验装置(A)和大气样品实验装置(B)

1. 氮气钢瓶; 2. 氮气表; 3. 总阀门; 4. 1 mL 注射器; 5. 10 mL 密封样品瓶; 6. Nafion 干燥器; 7. 六通阀; 8. 1/16 Teflon 管; 9. 液氮杯; 10. 升降台; 11. GC 进样口; 12. 火焰光度检测器; 13. 色谱柱; 14. 沸水浴

Fig. 1 Apparatus for analysis of volatile sulfur compounds (VSCs) in seawater (A) and air (B)

1. N₂ cylinder; 2. N₂ meter; 3. Main valve; 4. 1-mL injection syringe; 5. 10-mL seal sample vial; 6. Nafion drying tube; 7. Six-way switch valve; 8. 1/16 Teflon trap-tube; 9. Liquid nitrogen trap; 10. Lifting platform; 11. Injection port of gas chromatography (GC); 12. Flame photometric detector (FPD); 13. Chromatographic column; 14. Boiling water bath

2.3 实验步骤

由于 VSCs 的海水和大气样品浓度差别较大,本实验根据海水和大气基质不同导致检测器不同响应的情况,再结合分析方法的检测特点和简易实用性,分别采用以下方法测定样品。(1)大气样品处理

将加入标准气体的采样罐连接预浓缩仪,进行三阶冷阱捕集预浓缩处理,将标准气体预浓缩,且除去其中的水蒸汽和 CO₂ 等气体,然后进入 GC-MS 分析测定。(2)海水样品处理 将标准用注射器注入抽真空的玻璃瓶内,通过高纯氮气气提将样品吹入管路中,经过反吹干燥管后,再经过填入脱脂棉的除氧管,富集于浸于液氮的聚四氟乙烯捕集管中。经过最佳冷阱富集时间后,关闭吹扫气路,将冷阱捕集后的管路放入热水(约 95℃)中解析,同时将六通阀切换到进样状态,用高纯氮气将解析出的 VSCs 送入 GC-FPD 检测。

2.4 仪器条件

大气样品: CP-Sil 5 CB 弹性石英毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm);柱温(程序升温):起始温度为 30℃,保留 5 min,以 15℃/min 升至 150℃,再 10℃/min 升至 200℃,保留 2 min,载气流速 1.0 mL/min,分流比 30:1,进样口温度 110℃。

测试方式:定性分析使用全扫描方式(SCAN);定量分析使用选择离子扫描(SIM);离子化方式:EI,电压 70 eV,离子源接口温度:230℃。

海水样品: CP-Sil 5 CB 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),程序升温:初温 30℃,保持 5 min,以 15℃/min 升至 150℃,气化室温度 150℃,检测器温度 180℃,柱流速 0.8 mL/min,空气流速 60 mL/min,氢气流速 50 mL/min。

3 结果与讨论

3.1 测定大气样品的条件优化

3.1.1 GC-MS 条件的选择 GC-MS 是同时测定大气中多种 VSCs 的最优方法,而色谱条件的确定尤为重要。文献报道的 VSCs 测定方法多使用极性高的毛细管柱(如 DB-1)或者较长的联苯二甲基聚硅氧烷填充柱^[17]。经过对比实验发现(表 1),采用 CP-Sil 5 CB 毛细管柱,对除 VSCs 以外的活性气体有很好的惰性,灵敏度良好,检出限低,结合色谱图(图 2A)可知峰形对称且不拖尾。

表 1 色谱柱的选择

Table 1 Selection of chromatographic column

色谱柱类型 Chromatographic column	温度范围 Temperature range	分离度及峰形 Resolution and peak
填充柱(Packed column) 10% DEGS, 3 m × 3 mm	—	$R < 1$
毛细管柱(Capillary column) HP-1 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm	-60°C ~ 325°C (350°C)	$R > 1$, 峰形不好 Abnormal peak shape
毛细管柱 (Capillary column) DB-1 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm	-60°C ~ 325°C (350°C)	$R > 1$, 峰形不好 Abnormal peak shape
毛细管柱 (Capillary column) CP-Sil 5CB 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm	-60°C ~ 325°C (350°C)	$R > 1$, 峰形好 Good peak shape

$$R = (t_{R(2)} - t_{R(1)}) / (W_{1/2(1)} + W_{1/2(2)})$$

标准气体通过不同的分流模式(1:10、1:20、1:50)、程序升温模式和载气流速(0.5 ~ 1.5 L/min)测定,发现在有些条件下目标物质会共洗脱下来(即分离度 < 0.5)。然而,在起始温度为 30°C,保留 5 min,以 15°C/min 升至 150°C,再以 10°C/min 升至 200°C,保留 2 min,载气流速 1.0 mL/min 时,有很好的分离效果。整个实验过程需要 7 min, COS、DMS 和 CS₂ 的出峰时间分别为 5.6、6.3 和 6.4 min,且各峰之间分离较好。洗脱顺序同这 3 种物质的极性和分子量相一致。重复实验的保留时间的相对标准偏差低于 1%,且分析时间减少。图 2 为经 GC-FPD 和 GC-MS 测定 VSCs 标准的色谱图。

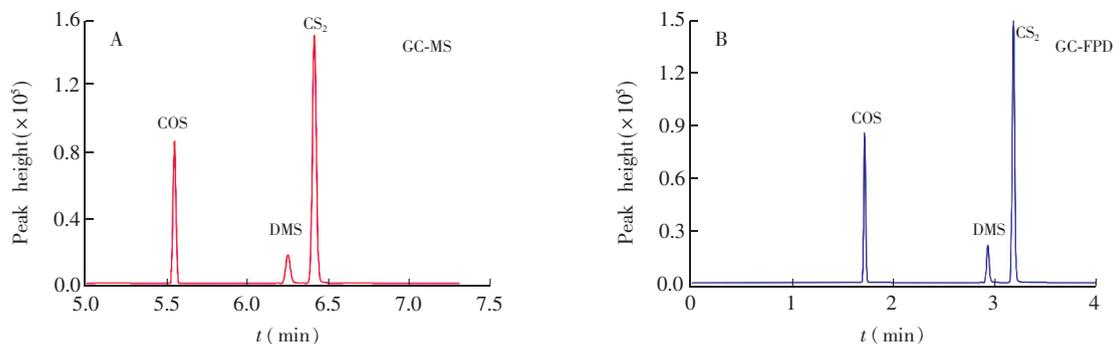


图 2 VSCs 标准气体的气相色谱图

Fig. 2 Gas chromatogram of VSCs standard (A) GC-MS; (B) GC-FPD

优化了倍增管电压(1100 ~ 2000 V)、灯丝发射电流(50 ~ 200 μA)、扫描速率(0.3 ~ 1 scan/s)等参数后,在 1500 V、70 μA、0.4 scan/s 条件下,得到最佳的实验结果,定性分析使用全扫描方式(SCAN, m/z 50 ~ 300),定量分析使用选择离子扫描(SIM)。

3.1.2 预实验条件的确定 样品采集后,通过全自动三级冷阱预浓缩技术,能够使样品中的干扰气体得到有效去除,之后进行 GC-MS 测定。经过多次实验比较,发现大气样品在预浓缩仪中的条件如表 2 所示时,分析结果较好。

3.1.3 方法性能评价 标准样品稀释成一系列浓度,用于绘制标准曲线,结果见表 3,在各自范围内线性较好($R^2 > 0.95$)。为了考察测定 VSCs 方法的重现性,取平行样品,外标法定量分析,重复测定 5 次,得到相对标准偏差 RSD。用已知浓度的标准样品经过吹扫捕集进样和由柱头直接进样,所得峰面积的百分比计算回收率。另外,以 3 倍噪声计算 3 种物质的检出限。表 4 列出了方法的检出限,

表 2 三阶冷阱预浓缩仪的分析条件

Table 2 Operational parameters of pre-concentrator

阶段 Stage	浓缩吸附剂 Adsorbent	捕集温度 Trapping temp. (°C)	预热温度 Preheating temp. (°C)	解吸温度 Stripping temp. (°C)	烘烤温度 Baking temp. (°C)	烘烤时间 Baking time (min)
1	玻璃珠 Glass beads	-150	20	10	150	2
2	Tenax	-30	-	190	180	2
3	冷阱 Cryotrapping	-170	-	100	100	2

检出限范围从 0.2 ng(DMS)到 4.7 ng(COS),此检测范围能够满足海洋环境大气样品的分析测定要求。本方法测定的数据优于用硅胶固相吸附样品进行分析得到的数据^[18],也优于于以前同样使用不锈钢采样罐采样,然后用 GC-MS 分析的结果^[19]。日内样品重现性为 7%~15% (平均值为 10%), 日间重现性为 12%~27% (平均值为 19%)。

3.2 测定海水样品的条件优化

3.2.1 色谱条件的选择 根据文献[20]和测定的物质类型,设计了 6 种程序升温方案(A~F),

得到的峰面积结果如图 3 所示,结果表明,采用 E 组程序升温出峰效果最好。

表 4 大气样品中 3 种 VSCs 的相对标准偏差,检出限和回收率

Table 4 Relative standard deviation (RSD), detection limits and recoveries of 3 kinds of VSCs by GC-MS

挥发性硫化物 VSCs	RSD (%, n=5)	检出限 Detection limit (ng)	加入量 Added (mL)	回收率 Recovery (%)	加入量 Added (mL)	回收率 Recovery (%)
羰基硫 COS	7.7	4.7±1.0	2	79.5	20	94.4
二甲基硫 DMS	15.1	0.23±0.032	2	83.2	20	95.4
二硫化碳 CS ₂	9.2	1.9±0.84	2	90.5	20	105.8

此外,色谱分析中空气和氢气的流速会影响 FPD 火焰的温度,流量过大会使方法灵敏度降低,空气/氢气值(O/H 值)需要在一个合适的范围内。通过进行 O/H 值正交实验发现, O/H 值为 0.3、0.8、1.2 时,峰信号较灵敏。

以上均是对色谱条件的单因素分析,但是对于测定效果,几种影响因素是互相制约的,为得到最优的 VSCs 测定条件,采用正交实验进行优化。根据峰型确定柱温,再由上述的单因素实验结果设计出三水平四因素的正交实验 L₉(3⁴),选取 9 组条件进行正交分析。结果表明,当气化室温度为 150℃,检测器温度为 180℃,柱流量为 0.8 mL/min, O/H 值为 1.2 时,回收率最高。另外,通过极差分析可得 O/H 值的改变对出峰的稳定性和回收率影响较大,然后是检测器温度、柱流量和气化室温度。利用同样的方法,可以得到 DMS 和 COS 的色谱最优检测条件。

3.2.2 前处理条件的选择 本方法采用吹扫捕集法进行前处理,不同的前处理装置的主要差异在于捕集管材料^[11]、吹扫时间、吹扫流量、除水装置、除无

表 3 大气样品 VSCs 的线性回归方程和相关系数

Table 3 Regression equations and correlation coefficients for determination of VSCs by GC-MS

挥发性硫化物 VSCs	线性回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient (R ²)
羰基硫 Carbonyl sulfide (COS)	$y = 2.3990x + 2.9658$	0.9805
二甲基硫 Dimethyl sulfide (DMS)	$y = 2.0208x + 3.0496$	0.9729
二硫化碳 Carbon disulfide (CS ₂)	$y = 1.9381x + 4.2313$	0.9555

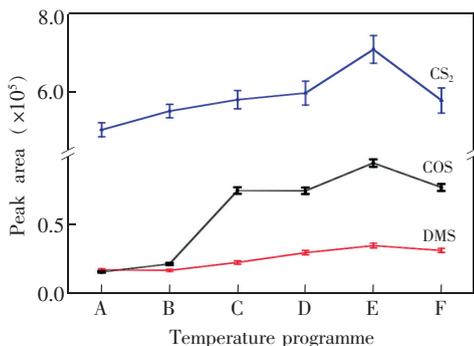


图 3 色谱柱温度对 VSCs 峰面积的影响

Fig. 3 Influence of column temperature on peak areas of VSCs

A: 2 min at 30℃, 5℃/min to 41℃ at 1 min, 20℃/min to 100℃ at 7.8 min; B: 2 min at 30℃, 16℃/min to 80℃; C: 2 min at 60℃, 5℃/min to 130℃, 30℃/min to 240℃ at 2.4 min; D: 1.9 min at 35℃, 30℃/min to 80℃ at 2 min; E: 5 min at 30℃, 15℃/min to 150℃ at 1 min; F: 5 min at 35℃, 25℃/min to 200℃ at 1 min.

机硫和除氧装置的影响。吹扫时间较长则吹扫比较充分,但到达一定时间后,再增加吹扫时间对响应值影响很小,还可能导致捕集管中的气体渗出。需要固定流量,确定合适的吹扫时间(3、5、7、8、10 和 12 min)。

如图 4 所示,吹扫时间在 10 min 时,3 种 VSCs 出峰效果均为最佳,利用 SPSS 16.0 (SPSS Inc., IBM, Armonk, NY) 进行单因素方差分析(One-way ANOVA)发现,在 10 min 后,得到的峰面积没有明显差异($p \leq 0.05$)。考虑方法灵敏度和运行效率,确定 10 min 为最佳吹扫时间。此外,吹扫流量一方面会影响待测气体捕集效果,另一方面会影响测定时间,样品长时间置于外界环境对结果的准确度有影响,因此需要优化吹扫流量(30、40、50、60、70 mL/min)。如图 5 所示,当吹扫的流量超过 60 mL/min 时,3 种 VSCs 能够被充分吹出来,这时捕集效率较高。

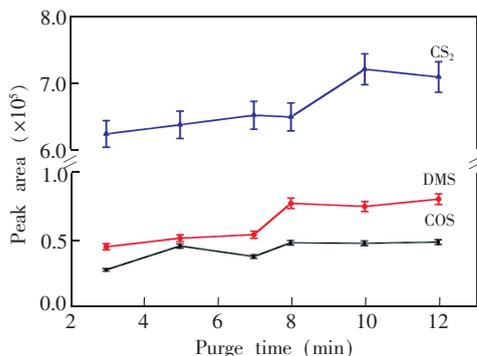


图 4 吹扫时间对 VSCs 色谱峰面积的影响

Fig. 4 Influence of purge time on VSCs chromatographic peak area

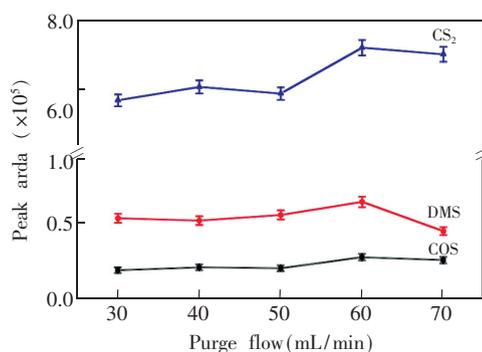


图 5 吹扫流量对 VSCs 峰面积的影响

Fig. 5 Influence of purge flow on chromatography peak areas of VSCs

3.2.3 方法性能评价 取不同体积的混合标准气体,测定所对应的峰面积,然后与浓度进行线性回归,各个物质的相关系数均较好($R^2 > 0.96$)。方法的精密性、检出限和回收率结果见表 5,本方法的分析性能优于文献[21]。

表 5 海水样品中 3 种 VSCs 的相对标准偏差,检出限和回收率

Table 5 RSD, detection limits and recoveries of 3 VSCs in seawater by GC-PFD

挥发性硫化物 VSCs	RSD (%, $n=5$)	检出限 Detection limit (ng)	加入量 Added (mL)	回收率 Recovery (%)	加入量 Added (mL)	回收率 Recovery (%)
羰基硫 COS	3.5	3.5 ± 1.2	2	78.5	20	92.7
二甲基硫 DMS	5.3	2.5 ± 0.29	2	83.7	20	95.3
二硫化碳 CS_2	3.7	3.0 ± 0.81	2	89.1	20	102.6

3.3 海洋环境中 VSCs 浓度的测定

采用本方法对 2015 年 4 月于青岛近岸海域海水和大气中采集的 VSCs 进行测定。海水采集使用对样品不吸附的硼硅酸盐采样瓶,带回实验室立即分析。采集大气样品前,在实验室内用 Entech 3100 多通道采样罐清洗系统将所有采样罐用高纯 N_2 至少清洗 5 次,并对采样罐进行空白检测,确定罐内所有目标化合物的浓度低于检出限。将清洗干净并抽成真空的采样罐置于青岛近岸海水上方大气(距离海平面大约 2 m),用手轻轻拧下不锈钢罐上的黄铜防尘罩,迎着风向,打开采样罐进样口螺母进行采样,采样时间约为 2 min,然后迅速拧上采样罐进样口螺母,带回实验室测定。将采样罐连接预浓缩仪 Entech 7100 进样通道,先进行三阶预冷阱捕集预浓缩处理,将大气样品预浓缩,并除去大气样品中的 $H_2O(g)$ 、 CO_2 等气体,然后用 GC-MS 分析测定。测定的 3 种 VSCs 的平均浓度如表 6 所示,青岛近岸海域大气中 COS 是最主要的大气挥发性硫化物;3 种物质在表层海水中测定浓度值与文献[22]相当。

上述结果表明,所建立的海水和大气中 VSCs 的测定方法,操作简单,检出限低(< 4.7 ng),精密性及回收率高,对海水和大气的测定结果令人满意。

表 6 青岛近岸 3 种挥发性硫化物的平均浓度

Table 6 Average concentrations of 3 kinds of VSCs in Qingdao coastal seawater and atmosphere

挥发性硫化物 VSCs	海水中浓度 Sample concentration in sea water (pmol/L, n=5)	大气中浓度 Sample concentration in air ($\times 10^{-12}$, V/V, n=5)
羰基硫 COS	268±58	543±39
二甲基硫 DMS	1264±278	29±9
二硫化碳 CS ₂	19±2	156±20

References

- Susaya J, Kim K H, Chang Y S. *Atmos. Environ.*, **2011**, 45(6): 1236–1241
- Berry J, Wolf A, Campbell J E, Baker I, Blake N, Blake D, Denning A S, Kawa S R, Montzka S A, Seibt U, Stimler K, Yakir D, Zhu Z X. *J. Geophys. Res. Biogeosci.*, **2013**, 118(2): 842–852
- Watts S F. *Atmos. Environ.*, **2000**, 34(5): 761–799
- Launois T, Belviso S, Bopp L, Fichot C G, Peylin P. *Atmos. Chem. Phys.*, **2015**, 14(14): 2295–2312
- Andreae M O. *The Emission of Sulfur to the Remote Atmosphere: Background Paper//The Biogeochemical Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere*. Springer, Netherlands, **1985**: 5–25
- Ferek R J, Andreae M O. *Nature*, **1984**, 307(5947): 148–150
- Kim, K H, Andreae M O. *J. Geophys. Res.*, **1987**, 92(D12): 14733–14738
- Oostdijk J P, Degenhardt C E A M, Trap H C, Langenberg J P. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1150(1-2): 62–69
- Rosa Ras M, Borrull F, Marc'e R M. *Talanta*, **2008**, 74(4): 562–569
- Bates T S, Cline J D, Gammon R H. *J. Geophys. Res.*, **1987**, 92(C3): 2930–2938
- Yang G P, Zhang Z B, Liu L S, Liu X T. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, **1996**, 14(2): 141–147
- LI Jin-Xu, HOU Ke-Yong, ZHAO Wu-Duo, CHEN Wen-Dong, JIANG Ji-Chun, LIU Wei, LI Qing-Yun, TIAN Di, LI Hai-Yang. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2015**, 43(3): 444–450
李金旭,侯可勇,赵无垠,陈文东,蒋吉春,刘巍,李庆运,田地,李海洋. *分析化学*, **2015**, 43(3): 444–450
- Haberhauer-Troyer C, Rosenberg E, Grasserbauer M. *J. Chromatogr. A*, **1999**, 848(1-2): 305–315
- Campillo N, Penalver R, López-García I, Hernández-Córdoba M. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(39): 6735–6740
- Yang G P, Zhang H H, Zhou L M, Yang J. *Continental Shelf Res.*, **2011**, 31(13): 1325–1335
- Zhang S H, Yang G P, Zhang H H, Yang J. *Sci. Total Environ.*, **2014**, S488-489: 157–167
- Ras M R, Marcé R M, Borrull F. *Talanta*, **2008**, 77(2): 774–778
- Kudryavtsev A S, Makas L A, Troshkov M L, Grachev M A, Podyachev S P. *Talanta*, **2014**, 123(9): 140–145
- Guo H, Simpson I J, Ding A J, Wang T, Saunders S M, Wang T J, Cheng H R, Barletta B, Meinardi S, Blake D R, Rowland F S. *Atmos. Environ.*, **2010**, 44(31): 3805–3813
- Persson C, Leck C. *Anal. Chem.*, **1994**, 66(7): 983–987
- Albro T G, Dreifuss P A, Wormsbecher R F. *J. High Resolution Chromatogr.*, **1993**, 16(1): 13–17
- TIAN Xu-Dong, HU Min, MA Qi-Ju. *Acta Scientiae Circumstantiae*, **2005**, 25(1): 30–33
田旭东,胡敏,马奇菊. *环境科学学报*, **2005**, 25(1): 30–33

Determination of Volatile Sulfur Compounds in Seawater and Atmosphere

ZHU Rong¹, ZHANG Hong-Hai¹, YANG Gui-Peng^{*1,2}

¹(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

²(Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science,

Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China)

Abstract Volatile sulfur compounds (VSCs) in the marine environment has significant implications for global

climate change. In the present study, a gas chromatographic analytical method was set up to determine the concentrations of VSCs in seawater and atmosphere, and the optimized experimental conditions were established. For the analysis of VSCs in atmosphere, multistage traps and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were used, with the precisions of 7.7%–15.1% and the detection limits of 0.23–4.7 ng. Moreover, for the analyses of VSCs in seawater, pre-concentration and gas chromatography coupled with flame photometric detector (GC-FPD) were utilized, with the precisions of 3.5%–5.3% and the detection limits of 2.5–3.5 ng. This method was applied to analyze the VSCs in Qingdao coastal seawater and atmosphere, and the average concentrations of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide and carbon disulfide in the seawater were (268 ± 58) , (1264 ± 278) , (19 ± 2) pmol/L, and (543 ± 39) , (29 ± 9) , (56 ± 20) ($\times 10^{-12}$, V/V) in the atmosphere, respectively.

Keywords Volatile sulfur compounds; Carbonyl sulfide; Dimethyl sulfide; Carbon disulfide

(Received 8 May 2017; accepted 8 August 2017)

This work was supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2016YFA0601301) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41576073, 41320104008).

《化验员读本》(第5版)

《化验员读本》分为上下两册,上册“化学分析”,下册“仪器分析”。本册(上册)共十章,介绍滴定分析、称量分析、分离富集、分析误差等化学分析方法的基础知识与基本操作,以及分析实验室玻璃仪器及其它器具、实验用水、化学试剂及溶液制备、常用辅助设备、分析实验室的建设等化验员的必备知识与技能。

本次修订保持了原有的编排体例与编写风格,在内容选材上更加注重实用性,注意到近年化验室仪器装备的更新及发展,考虑到当前化验员的现有文化水平与知识基础,结合了现代工业及科技进步对分析工作的新要求,从化验员工作实际需要出发,重新全面考虑书中内容取材与编排。更新了实验室常用仪器介绍的内容,增加了新型实验室仪器及使用介绍。全面深入贯彻了我国法定计量单位的有关规定,书中的名词、术语全部达到标准化。为了方便作为培训教材使用,本版补充增加了例题与习题的数量,强化了有关化验员综合能力培养的内容。

- ★ 1987年 全国优秀科普作品二等奖
- ★ 1997年 化学工业部 科技进步三等奖
- ★ 1996、1998、2000、2001、2004年
中国书刊发行业协会 全国优秀畅销书奖



《化验员读本》(第5版)书目

分册	书名	书号	作者(主编)	定价	出版时间
上册	化验员读本.上册,化学分析(第5版)	9787122274649	周心如、杨俊佼、柯以侃	39.00	2017年6月
下册	化验员读本.下册,仪器分析(第5版)	9787122296610	于世林、杜振霞	49.00	2017年8月

上下2册,合计88.00元