

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第32卷 第12期

Vol.32 No.12

2011

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

序	郝郑平 (3461)
我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究	王海林, 张国宁, 聂磊, 王宇飞, 郝郑平 (3462)
我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨	陈颖, 李丽娜, 杨常青, 郝郑平, 孙汉坤, 李瑶 (3469)
工业固定源 VOCs 治理技术分析评估	栾志强, 郝郑平, 王喜芹 (3476)
工业挥发性有机物排放控制的有效途径研究	江梅, 张国宁, 魏玉霞, 邹兰, 张明慧 (3487)
台湾地区 VOCs 污染控制法规、政策和标准	栾志强, 王喜芹, 郑雅楠, 刘平 (3491)
国外固定源 VOCs 排放控制法规与标准研究	张国宁, 郝郑平, 江梅, 王海林 (3501)
挥发性有机物税收政策对我国经济的影响分析	刘昌新, 王宇飞, 王海林, 郝郑平, 王铮 (3509)
民用生物质燃烧挥发性有机化合物排放特征	李兴华, 王书肖, 郝吉明 (3515)
北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探	王琴, 邵敏, 魏强, 陈文泰, 陆思华, 赵越 (3522)
北京市 BTEX 的污染现状及变化规律分析	孙杰, 王跃思, 吴方堃 (3531)
上海城区典型污染过程 VOCs 特征及臭氧潜势分析	崔虎雄, 吴迺名, 高松, 段玉森, 王东方, 张懿华, 伏晴艳 (3537)
长沙大气中 VOCs 研究	刘全, 王跃思, 吴方堃, 孙杰 (3543)
佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征	马永亮, 谭吉华, 贺克斌, 程远, 杨复沫, 余永昌, 谭赞华, 王洁文 (3549)
深圳市显著排放 VOCs 的园林植物调查与分析	 黄爱葵, 李楠, Alex Guenther, Jim Greenberg, Brad Baker, Michael Graessli, 白建辉 (3555)
北京地区城乡结合部大气挥发性有机物污染及来源分析	周裕敏, 郝郑平, 王海林 (3560)
北京城乡结合部空气中挥发性有机物健康风险评价	周裕敏, 郝郑平, 王海林 (3566)
城市污水处理厂恶臭挥发性羰基化合物的排放特征	周咪, 王伯光, 赵德骏, 张春林, 古颖纲 (3571)
城市污水处理厂挥发性卤代有机物的排放特征及影响因素研究	何洁, 王伯光, 刘舒乐, 赵德骏, 唐小东, 邹宇 (3577)
城市污水处理厂恶臭挥发性有机物的感官定量评价研究	刘舒乐, 王伯光, 何洁, 唐小东, 赵德骏, 郭薇 (3582)
植物释放挥发性有机物 (BVOC) 向二次有机气溶胶 (SOA) 转化机制研究	李莹莹, 李想, 陈建民 (3588)
NO ₃ 自由基与 3 种环醚的大气化学反应动力学研究	盖艳波, 葛茂发, 王炜罡 (3593)
3-甲基-3-丁烯基-1-醇与硫酸/过氧化氢混合溶液的吸收反应研究	王天鹤, 刘泽, 葛茂发, 王炜罡 (3599)
水中挥发性有机物的分析方法综评	许秀艳, 朱擎, 谭丽, 梁宵, 张颖, 滕思江 (3606)
新型动态针捕集阱技术分析大气中低浓度的 VOCs	李想, 陈建民 (3613)
大气中总挥发性有机硫化物检测方法的研究	王艳君, 郑晓玲, 何鹰, 张栋, 王保栋 (3617)
全自动阵列离子迁移谱仪连续监测挥发性有机化合物	 周庆华, 仓怀文, 鞠帮玉, 李林, 杜永斋, 陈创, 侯可勇, 李京华, 王卫国, 李海洋 (3623)
膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs	 花磊, 吴庆浩, 侯可勇, 崔华鹏, 陈平, 赵无垠, 谢园园, 李海洋 (3628)
工业园区 TVOC 和恶臭的电子鼻检测技术研究	田秀英, 蔡强, 叶朝霞, 郭威, 卢岩文, 张永明 (3635)
电子鼻检测污染土壤中挥发性氯代烃的适用性研究	卜凡阳, 文晓刚, 万梅, 刘锐, 蔡强, 陈吕军, 张永明 (3641)
工业管道中丙烯酸酯类物质的监测与分析	吴彬, 张红燕, 陆林光 (3647)
硅改性制备疏水性沸石分子筛蜂窝体	王喜芹, 李凯, 魏冰, 栾志强 (3653)
氧化锰八面体分子筛的合成及其对苯催化氧化性能	李东艳, 刘海弟, 陈运法 (3657)
蜂窝状活性炭对 VOCs 的吸-脱附性能研究	韩忠娟, 罗福坤, 李泽清 (3662)
混合气体直接吸附分离回收过程研究	王红玉, 羌宁, 胡瑕 (3667)
生物滴滤降解氯苯废气的实验研究	周卿伟, 朱润晔, 胡俊, 张丽丽, 陈建孟 (3673)
复合吸收技术净化复杂工业有机废气	陈定盛, 岑超平, 唐志雄, 方平, 陈志航 (3680)
烘房 VOCs 废气治理技术路线探析	李泽清, 罗福坤 (3685)
Co ₃ O ₄ 纳米棒的制备及其对气相甲苯的催化氧化	闫清云, 李新勇, 肇启东, 曲振平 (3689)
Si 掺杂 TiO ₂ 纳米管阵列制备、表征及其光催化氧化降解室内典型 VOCs	邹学军, 李新勇, 曲振平, 王疆疆 (3694)
基于现场试验的石油类污染物自然衰减能力研究	贾慧, 武晓峰, 胡黎明, 刘培斌 (3699)
膜分离法处理加油站油气研究	朱玲, 陈家庆, 张宝生, 王建宏 (3704)
机动车加油过程中气液两相流动特性的 CFD 数值模拟	陈家庆, 张男, 王金惠, 朱玲, 尚超 (3710)
《环境科学》第 32 卷 (2011 年) 总目录	(3717)
《环境科学》征稿简则 (3679) 《环境科学》征订启事 (3684) 信息 (3554, 3616, 3622, 3672)	

大气中总挥发性有机硫化物检测方法的研究

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, 青岛 266061)

摘要:建立了一种捕集、解析、氧化、紫外荧光检测技术,用于大气中痕量总挥发性有机硫化物的检测。自行研制的低温捕集-热解析装置综合了固体阻留法和低温冷凝法的优点,应用于大气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,从而间接获得大气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 1 000℃,精密度 5.46%,回收率为 99.6% ~ 109.2%。利用该装置测定了 2011 年 2 ~ 4 月青岛大气中痕量总挥发性有机硫化物的含量为 42 ~ 195 ng·m⁻³。

关键词: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:X831 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)12-3617-06

Research on Determination of Total Volatile Organic Sulfur Compounds in the Atmosphere

WANG Yan-jun, ZHENG Xiao-ling, HE Ying, ZHANG Dong, WANG Bao-dong

(Marine Ecology Research Center, State Oceanic Administration, First Institute of Oceanography, Qingdao 266061, China)

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 the atmosphere. A cryogenic trap-thermal desorption device was developed, integrating the advantages of solid retention method and cryogenic condensation method, 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. By analyzing the content of sulfur dioxide through ultraviolet fluorescence method indirectly calculated to gain the total concentration of volatile organic sulfur compounds. The trapping temperature, desorption temperature and the oxidation temperature were 5℃, 150℃ and 1 000℃, and the precision and recovery of the method were 5.46% and 99.6% - 109.2%, respectively. The content of trace amounts of atmospheric VSCs determined from February to April at Qingdao was 42-195 ng·m⁻³.

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

大气中含硫气体有无机态和有机态,无机含硫气体有 SO₂ 和 H₂S,有机硫化物通常为易挥发、还原性化合物,如二甲基硫(DMS)、二甲基二硫(DMDS)、羰基硫(COS)、甲硫醇(MSH)、甲磺酸(MSA)和二硫化碳(CS₂)等^[1],其中 DMS、COS 和 CS₂ 是大气中最丰富的挥发性有机硫化物(VSCs),而 DMS 在海洋排放的挥发性有机硫化物中占 90%^[2],由于 DMS 较大的海气通量以及它对气候和区域酸沉降的影响,使其成为受到最多关注的一种挥发性有机硫化物。VSCs 在大气对流层均能被氧化生成 SO₂,最终形成硫酸盐,对区域酸沉降和全球硫循环有着较大的贡献^[4],20 世纪 80 年代,国内外学者开始研究挥发性有机硫化物^[2~15],例如,田旭东等^[5]对青岛大气中的 COS、DMS 和 CS₂ 进行测定;耿春梅等^[6]测定了陆源草坪和大气之间 COS 和 DMS 的交换通量;Ivey 等^[7]对澳大利亚沿海大气中的 DMS 和 CS₂ 进行测定。

固体阻留法能长时间采集大气样品并且具有较

高的富集效率,但对于低沸点的物质富集效率不高,低温冷凝法将大气中低沸点的物质在固体填充柱上浓缩并稳定存在。本研究自行研制的低温捕集-热解析装置,综合了上述固体阻留法和低温冷凝法的优点,能够对大气中的 VSCs 进行有效富集。大气中 VSCs 不仅来自海洋、陆地源的释放,人类活动造成的释放也十分显著,源与汇的复杂性造成了 VSCs 巨大的时空差异和不确定性。影响全球硫循环的因素是总挥发性有机硫化物,将一种或几种有机硫化物的测定结果应用于大气中硫通量的计算,难免有所偏颇。针对上述问题,建立了一种捕集、解析、氧化、紫外荧光检测技术,用于大气中痕量的总挥发性有机硫化物的检测。

整套装置体积小,可船载用于海上现场检测或

收稿日期:2011-05-10;修订日期:2011-07-10

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA09Z116)

作者简介:王艳君(1988~),女,硕士研究生,主要研究方向为海洋大气,E-mail:wyj@fio.org.cn

* 通讯联系人,E-mail:zxl@fio.org.cn

安装在无人值守的监测台站进行自动观测,探寻大气中总挥发性有机硫化物的浓度及其变化规律。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

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 ~ 1 000℃;低温捕集-热解析装置(自制),捕集温度 15 ~ -30℃,解析温度 50 ~ 250℃,内有捕集解析盒,30 cm 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 30 mL·min⁻¹ 的高纯氮气,老化 12 h;微型电动牵引装置(自制)。

二氧化硫标准气体,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)。

Nafion 膜干燥管(美国纯博有限公司);可再生水气分离器(自制),干燥剂无水氯化钙(AR,潍坊迪拜尔化工有限公司)。

1.2 实验装置与分析方法

实验装置由采样系统和检测系统组成,采样系统实现对大气的采集和对有机硫化物的有效富集,包括大气泵、捕集管、半导体制冷器、热敏电阻器、水气分离器、三通阀、六通阀等组件;检测系统实现有机硫化物定量转化为二氧化硫和二氧化硫的紫外荧光检测,包括高温燃烧炉、温度控制器、石英反应管、Nafion 膜干燥管、紫外荧光二氧化硫分析仪。系统管路采用直径 2 mm 的不锈钢管和 3 mm 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,将已活化过的捕集管和水气分离器分别在 150℃ 和 40℃ 温度下吹扫 10 min,以避免管道中可能残留的 VSCs 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。

1.2.1 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 0.39 mL 的定量环后,切换六通阀,流量为 580 mL·min⁻¹ 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 30 s)。观察二氧化硫分

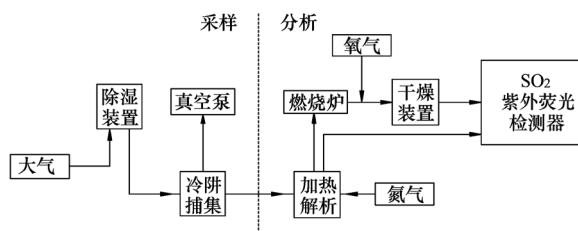


图1 挥发性有机硫化物的分析系统流程示意

Fig. 1 Flow diagram of VSCs analytic system

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。

1.2.2 最佳实验条件的确定

最佳实验条件由以下操作步骤得出的结果确定:将捕集管的温度降到设定的捕集温度,DMS 充满体积为 0.31 mL 的定量环,切换六通阀,400 mL·min⁻¹ 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 5 min,捕集结束,捕集管的温度升至设定的解析温度,被解析的 DMS 在高纯氮载气的推动下进入高温石英燃烧炉,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二氧化硫,燃烧产物经过 Nafion 膜干燥管除水,进入紫外荧光二氧化硫分析仪,获得 SO₂ 检测峰面积。实验过程中分别改变捕集温度、解析温度、氧化温度、Nafion 膜干燥管的反吹流量 4 个变量中 1 个变量,恒定其余 3 个变量,由峰面积的大小确定最佳实验条件。

在线检测大气样品时,需先除去大气中的水蒸气,以免大气中的水蒸气进入低温捕集管,造成捕集管的堵塞和 Tenax-TA 填充物的损坏。可再生水气分离器,内含 1.5 g 无水 CaCl₂,能有效除去大气中水蒸气。对比 DMS 标准气体进入捕集管前不经过可再生水气分离器,经过室温下的水气分离器以及 DMS 标准气体经过 35℃ 水气分离器这三类实验条件的峰面积,从而确定无水 CaCl₂ 对挥发性有机硫化物的吸附影响程度。

1.2.3 大气样品的采集及分析

大气中的二氧化硫和 VSCs 能在捕集管中吸附,解析时随载气从捕集管中吹出,为消除大气中二氧化硫的干扰,本方法连续进行 2 次大气的检测,第一次抽取 8 L 的大气作为对照组,其在解析后直接进入 SO₂ 分析仪可测定大气中的二氧化硫背景值;第二次抽取 8 L 大气为实验组,其解析出的气体依

次进入高温燃烧炉、 SO_2 分析仪,用于检测总二氧化硫的含量,实验组和对照组的差值为 VSCs 在大气中的硫含量.具体操作步骤如下.

大气样品对照组:由大气泵抽取 8 L 大气经过水气分离器除水后,进入已经达到最佳捕集温度的捕集管中,VSCs、 SO_2 被 Tenax-TA 吸附,切换三通阀,系统自动断开采样气路并连接分析检测气路,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,六通阀为进样状态.被解析出的气体在高纯氮载气的推动下直接进入紫外荧光二氧化硫分析仪,获得 SO_2 检测峰面积.

大气样品实验组:由大气泵抽取 8 L 大气经过水气分离器除水后,进入已经达到最佳捕集温度的捕集管中,VSCs、 SO_2 被 Tenax-TA 吸附,切换三通阀,系统自动断开采样气路并连接分析检测气路,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,六通阀为进样状态.被解析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二氧化硫,燃烧产物经过膜干燥管除水,进入紫外荧光二氧化硫分析仪,获得 SO_2 检测峰面积.所有的 VSCs 被吹出捕集管后停止检测,检测时间为 5 min.

2 结果与讨论

2.1 捕集温度的影响

载气流量 $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,将 0.31 mL 定量环中体积分数为 25.1×10^{-6} 的 DMS 推入捕集管,依次改变捕集温度 (-5 、 0 、 5 、 10 、 15°C),控制解析温度 180°C 、氧化温度 850°C 、Nafion 膜干燥管反吹流量 $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,检测结果如图 2 所示.

由图 2 可见,二氧化硫峰面积大小随捕集温度的升高而下降,当捕集温度为 $-5 \sim 5^\circ\text{C}$ 时,捕集管对 DMS 有较好的富集作用,当捕集温度 $> 5^\circ\text{C}$,部分 DMS 未能完全捕集,造成测定峰面积降低. $-5 \sim 5^\circ\text{C}$ 的捕集管均能对 DMS 有效捕集,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,因此选择 5°C 为最佳捕集温度.

2.2 解析温度的影响

载气流量 $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,将 0.31 mL 定量环中体积分数为 25.1×10^{-6} 的 DMS 推入 5°C 捕集管,依次改变解析温度 (60 、 80 、 120 、 150 、 180 、 200°C),

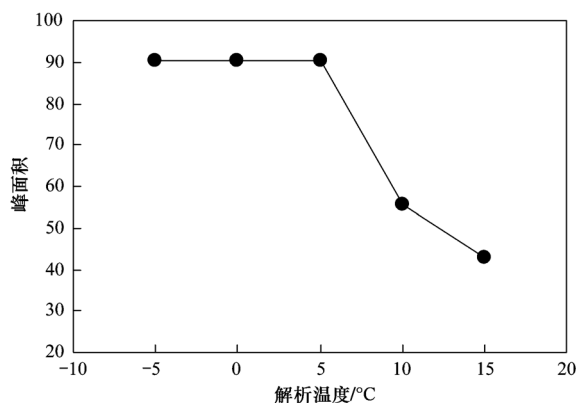


图 2 捕集温度对峰面积的影响

Fig. 2 Influence of trapping temperature on the DMS peak area

控制氧化温度 850°C 、Nafion 膜干燥管反吹流量 $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 检测结果如图 3 所示.

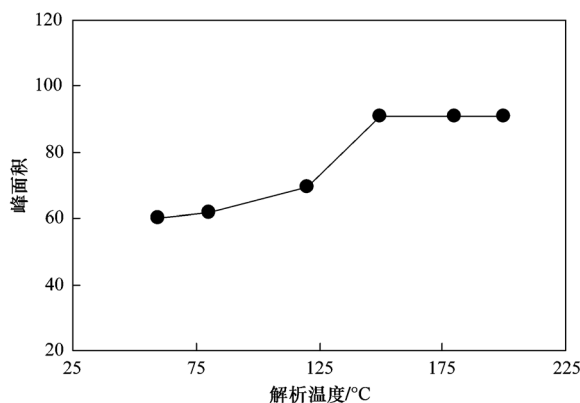


图 3 解析温度对 DMS 峰面积的影响

Fig. 3 Influence of desorption temperature on the DMS peak area

从图 3 中可见,解析温度从 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 变化时,对应的峰面积略微增大.实验表明解析温度过低不利于 VSCs 快速地从捕集管中解析出,造成在 60°C 解析时的峰宽比其它较高解析温度下的峰宽大. 150°C 以上温度足以使 VSCs 充分解析,并有较小的峰宽,故选择 150°C 为最佳解析温度.

2.3 氧化温度的影响

载气流量 $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,将 0.31 mL 定量环中体积分数为 25.1×10^{-6} 的 DMS 推入 5°C 捕集管,依次改变氧化温度 (650 、 700 、 750 、 800 、 850 、 900 、 950 、 1000 、 1050°C),控制解析温度 150°C 、膜干燥管反吹流量 $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 检测结果如图 4 所示.

氧化温度决定了挥发性有机硫化物能否完全燃烧生成 SO_2 .图 4 表明当温度低于 650°C 时,DMS 不能被氧化成 SO_2 ,以至于分析仪无法检测到信号.氧化温度从 $650 \sim 1050^\circ\text{C}$ 对应的峰面积大小渐增,其

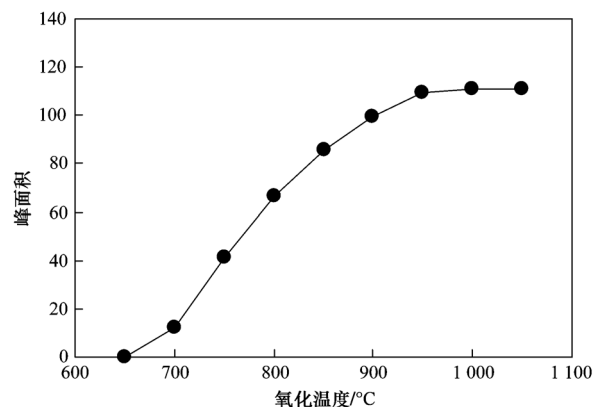


图4 氧化温度对DMS峰面积的影响

Fig. 4 Influence of burning temperature on the DMS peak area

中 950 ~ 1 050℃ 可将 DMS 完全氧化成 SO_2 , 为确保大气中其它种类的挥发性有机硫化物也能被完全氧化, 选择 1 000℃ 为最佳氧化温度。

2.4 干燥方式的选择

2.4.1 Nafion 膜干燥管及其反吹流量的影响

载气流量 $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 将 0.31 mL 定量环中体积分数为 25.1×10^{-6} 的 DMS 推入 5°C 捕集管, 控制解析温度 150°C 、氧化温度 1000°C , 依次改变 Nafion 膜干燥管反吹流量 ($30 \sim 1200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 检测结果如图 5 所示。

分析结果显示反吹流量过大, 检测出的 SO_2 的峰面积偏小, 可能过大的反吹流量会使 SO_2 气体吹出系统外; 反吹流量过小, 水蒸气未完全排除系统外, 部分 SO_2 气体溶于未排除的水蒸气中造成检测结果偏低。 $100 \sim 360 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的反吹流量, 可将燃烧产物中水汽排出系统外, 又不造成 SO_2 气体的损失。本研究选择 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的高纯氮气作为 Nafion 膜干燥管的最佳反吹流量。

2.4.2 无水 CaCl_2 除水性能及对 DMS 的吸附

可再生水气分离器中填充 1.50 g 的无水 CaCl_2 , 当温度低于 29°C 时, 无水 CaCl_2 最多能吸收 1.48 g 的水汽形成 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶体; 温度为 $29 \sim 45^\circ\text{C}$ 时, 无水 CaCl_2 最多能吸收 0.97 g 的水汽形成 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 结晶体; 低于 25°C 温度下抽取的 8 L 大气中存在的水汽含量不超过 0.21 g , 每采集 5 次大气样品, 就应该使可再生水气分离器加热再生。

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^[10]。本研究选用直径为 $1 \sim 2 \text{ mm}$ 颗粒状的无水 CaCl_2 填充水气分离器, 增加室温下

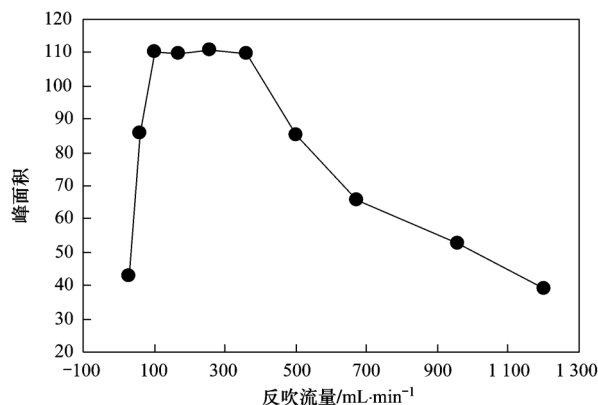


图5 Nafion 膜干燥管的反吹流量对DMS峰面积的影响

Fig. 5 Influence of backflush flow of Nafion membrane dryer on the DMS peak area

的水气分离器吹扫的时间以去除 CaCl_2 干燥剂对 DMS 等挥发性有机物的吸附干扰。

按 1.2.2 节的操作步骤, 室温下, 将 DMS 标准气体分别通过水气分离器和不通过水气分离器时所获得的峰面积进行比对, 发现吹扫时间 $> 10 \text{ min}$ 时, DMS 可完全穿透水气分离器而不会在无水 CaCl_2 上吸附(图 6)。当水气分离器温度设定为 35°C 时, 吹扫时间 $> 5 \text{ min}$ 时, DMS 即可完全穿透水气分离器(图 7)。

2.5 方法的精密度及回收率

本文提供的大气中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 和 0.39 mL , 对应的精密度分别为 5.31% 、 5.46% 、 4.54% 、 3.93% 和 3.88% (见表 1), 对不同体积的定量管及其对应的峰面积进行拟

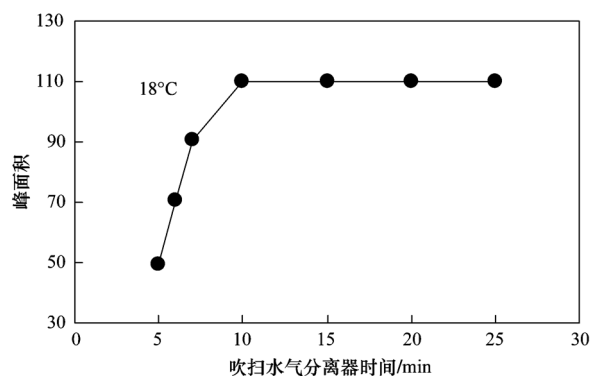


图6 室温下水气分离器吹扫时间对DMS吸附的影响

Fig. 6 Influence of the flowing time of dryer at room temperature on DMS adsorption

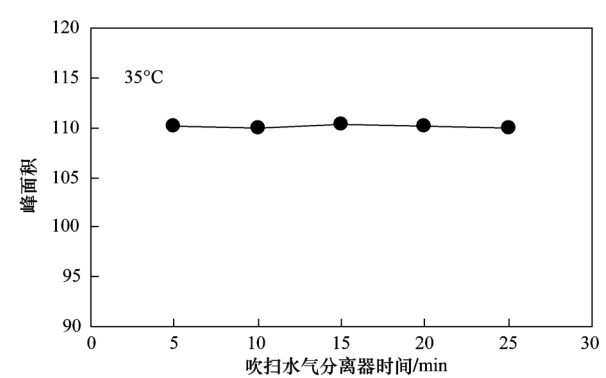


图7 水气分离器 35℃时吹扫时间对 DMS 的吸附影响
Fig.7 Influence of the flowing time of dryer
at 35℃ on DMS adsorption

合,拟合方程为: $y = 394.53x - 10.729$,相关系数为0.9817.实验结果表明:本方法的精密度 $< 5.46\%$,不同体积的定量管与对应的峰面积具有良好的线性拟合关系,回收率实验证实挥发性有机硫化物能够在 5℃捕集管中得到有效富集,且能在 150℃时从捕集管中完全热解析.

表2 青岛大气中 COS、DMS、CS₂ 和 VSCs 的浓度

Table 2 Concentrations of COS, DMS, CS₂ and VSCs in atmosphere at Qingdao

采样时间 (年-月)	所测组分浓度/ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$				文献
	COS	DMS	CS ₂	VSCs	
2001-08		163 ~ 391			[9]
2003-08	1 002 ~ 1 612	11 ~ 63	17 ~ 40		[5]
2003-11	828 ~ 1 261	3 ~ 12	4 ~ 18		
2011-02				42 ~ 82	本研究
2011-03				114 ~ 195	
2011-04				72 ~ 125	

4 结论

(1)建立了一种捕集、解析、氧化、紫外荧光检测技术,实现了大气中痕量总挥发性有机硫化物的在线检测.该方法的最佳捕集温度 5℃,最佳解析温度 150℃,最佳燃烧温度1 000℃,Nafion 膜干燥管的最佳反吹流量为 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,精密度为 $< 5.46\%$,回收率为 99.6 ~ 109.2%.对 2011 年 2 ~ 4 月的青岛大气进行 6 次测定,测定的大气中总挥发性有机硫化物的浓度范围为 $42 \sim 195\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

(2)自行研制的低温捕集-热解析装置及高温石英燃烧炉,配备紫外荧光检测器,可船载用于海上现场调查或安装在无人值守的监测台站进行自动观测,实现对大气中痕量总挥发性有机硫化物的现场测定.

参考文献:

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

表1 方法的精密度及回收率

Table 1 Precision and recovery of method

序号	定量管体积 /mL	峰面积 平均值	RSD /%	回收率 /%
1	0.08	25.206	5.31	94.1 ~ 115.9
2	0.16	50.473	5.46	94.8 ~ 120.6
3	0.24	82.788	4.54	93.9 ~ 114.0
4	0.31	102.356	3.93	95.2 ~ 115.5
5	0.39	151.080	3.88	99.6 ~ 109.2

3 大气中的总挥发性硫化物的检测

依照 1.2.3 节的操作步骤,对 2011 年 2 ~ 4 月的大气进行 6 次测定,测定的大气中总挥发性有机硫化物的浓度为 $42 \sim 195\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (表 2).本研究测得的总挥发性有机硫化物的浓度略小于田旭东^[5]和马奇菊^[9]等所测量的结果,可能的原因是,近海大气挥发性有机硫化物的季节变化明显,呈现夏季高,春、秋季低的特征.

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

[3] Möller D. On the global natural sulphur emission [J]. Atmospheric Environment,1984,18(1):29-39.

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

[5] 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):30-33.

[6] 耿春梅,吴海,牟玉静,等. 秋季 COS 和 DMS 在草坪与大气间的交换[J]. 环境化学,2004,23(1):12-16.

[7] 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.

[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] 胡敏,陆昀,曾立民. 离子色谱法测定大气中的甲磺酸[J]. 环境化学,2000,19(6):572-576.

[10] 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.

[11] 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.
- [12] 张洪海,杨桂朋. 中国东海、黄海 DMS 和 DMSP 的生物地球化学研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2009.
- [13] 杨桂朋,厉承烜. 海水中二甲基硫的光化学氧化研究[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版),2010,**40**(10):79-84.
- [14] Ras M R, Borrull 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.
- [15] 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.
-

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部已经开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址:<http://www.hjkx.ac.cn>). 该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能,欢迎广大作者、读者和审稿专家使用. 目前我刊所有来稿都通过网站编辑信息管理系统进行. 作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面上给出的提示投稿即可. 如果您在使用过程中有问题,请及时与我刊编辑部联系.

邮政地址:北京市海淀区双清路 18 号《环境科学》编辑部

邮 编:100085

电 话:010-62941102,010-62849343

传 真:010-62849343

E-mail:hjkx@rcees.ac.cn

网 址:www.hjkx.ac.cn

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping(3461)
Study on Control and Management for Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) in China	
.....	WANG Hai-lin, ZHANG Guo-ning, NEI Lei, <i>et al.</i> (3462)
Countermeasures for Priority Control of Toxic VOC Pollution	CHEN Ying, LI Li-na, YANG Chang-qing, <i>et al.</i> (3469)
Evaluation of Treatment Technology of Volatile Organic Compounds for Fixed Industrial Resources	LUAN Zhi-qiang, HAO Zheng-ping, WANG Xi-qin(3476)
Emission Control Way of Volatile Organic Compounds in Industry	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, WEI Yu-xia, <i>et al.</i> (3487)
Regulations and Policies for Control of Volatile Organic Compounds and the Emission Standards in Taiwan	
.....	LUAN Zhi-qiang, WANG Xi-qin, ZHENG Ya-nan, <i>et al.</i> (3491)
Study on Foreign Regulations and Standards of Stationary Sources VOCs Emission Control	ZHANG Guo-ning, HAO Zheng-ping, JIANG Mei, <i>et al.</i> (3501)
VOCs Tax Policy on China's Economy Development	LIU Chang-xin, WANG Yu-fei, WANG Hai-lin, <i>et al.</i> (3509)
Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Biofuel Combustion in China	LI Xing-hua, WANG Shu-xiao, HAO Ji-ming(3515)
Spatial and Temporal Variations of Ambient Carbonyl Compounds in Beijing and Its Surrounding Areas	
.....	WANG Qin, SHAO Min, WEI Qiang, <i>et al.</i> (3522)
Analysis on Status Pollution and Variation of BTEX in Beijing	SUN Jie, WANG Yue-si, WU Fang-kun(3531)
Characteristics of Ambient VOCs and Their Role in O ₃ Formation; A Typical Air Pollution Episode in Shanghai Urban Area	
.....	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, GAO Song, <i>et al.</i> (3537)
Observation and Study on Atmospheric VOCs in Changsha City	LIU Quan, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (3543)
Characteristics of Volatile Organic Compounds During Haze Episode in Foshan City	
.....	MA Yong-liang, TAN Ji-hua, HE Ke-bin, <i>et al.</i> (3549)
Investigation on Emission Properties of Biogenic VOCs of Landscape Plants in Shenzhen	
.....	HUANG Ai-kui, LI Nan, Alex Guenther, <i>et al.</i> (3555)
Pollution and Source of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area in Beijing	
.....	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3560)
Health Risk Assessment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Urban-rural Juncture Belt Area	ZHOU Yu-min, HAO Zheng-ping, WANG Hai-lin(3566)
Source Emission Characteristics of Malodorous Volatile Organic Carbonyls from a Municipal Sewage Treatment Plant	
.....	ZHOU Mi, WANG Bo-guang, ZHAO De-jun, <i>et al.</i> (3571)
Source Emission Characteristics and Impact Factors of Volatile Halogenated Organic Compounds from Wastewater Treatment Plant	
.....	HE Jie, WANG Bo-guang, LIU Shu-le, <i>et al.</i> (3577)
Quantification Assessment of the Relationship Between Chemical and Olfactory Concentrations for Malodorous Volatile Organic Compounds	
.....	LIU Shu-le, WANG Bo-guang, HE Jie, <i>et al.</i> (3582)
Study on Transformation Mechanism of SOA from Biogenic VOC Under UV-B Condition	LI Ying-ying, LI Xiang, CHEN Jian-min(3588)
Kinetic Studies on the Gas-phase Reactions of NO ₃ Radicals with Three Cyclic Ethers	GAO Yan-bo, GE Mao-fa, WANG Wei-gang(3593)
Uptake of 3-methyl-3-buten-1-ol into Aqueous Mixed Solution of Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide	WANG Tian-he, LIU Ze, GE Mao-fa, <i>et al.</i> (3599)
An Overview on Analytical Method of Volatile Organic Compounds in Water	XU Xiu-yan, ZHU Qing, TAN Li, <i>et al.</i> (3606)
Determination of Low Concentration VOCs in Air by a Newly Designed Needle Trap Device	LI Xiang, CHEN Jian-min (3613)
Research on Determination of Total Volatile Organic Sulfur Compounds in the Atmosphere	
.....	WANG Yan-jun, ZHENG Xiao-ling, HE Ying, <i>et al.</i> (3617)
Automatic Continuous Monitoring of Volatile Organic Compounds Using Ion Mobility Spectrometer Array	
.....	ZHOU Qing-hua, CANG Huai-wen, JU Bang-yu, <i>et al.</i> (3623)
Development of a Membrane Inlet-Single Photon Ionization/Chemical Ionization-Mass Spectrometer for Online Analysis of VOCs in Water	
.....	HUA Lei, WU Qing-hao, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (3628)
Detection of TVOC and Odor in Industrial Park Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, YE Zhao-xia, <i>et al.</i> (3635)
Applicability of an Electronic Nose for Detection of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Soil	
.....	BU Fan-yang, WEN Xiao-gang, WAN Mei, <i>et al.</i> (3641)
Test and Analysis of Acrylic Acid Ester in Industry Pipelines	WU Bin, ZHANG Hong-yan, LU Lin-guang(3647)
Preparation of Honeycombed Monolithic Zeolite and Hydrophobic Modification with SiCl ₄	WANG Xi-qin, LI Kai, WEI Bing, <i>et al.</i> (3653)
Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve and Their Application in Catalytic Oxidation of Benzene	LI Dong-yan, LIU Hai-di, CHEN Yun-fa(3657)
Adsorption-Desorption Performance of Honeycomb-Shaped Activated Carbon	HAN Zhong-juan, LUO Fu-kun, LI Ze-qing(3662)
Process of Adsorption and Separating Recovery Solvents from Vapor Mixture Directly	WANG Hong-yu, QIANG Ning, HU Xia(3667)
BTF Performance Treating a Chlorobenzene-Contaminated Gas Stream	ZHOU Qing-wei, ZHU Run-ye, HU Jun, <i>et al.</i> (3673)
Purification of Complicated Industrial Organic Waste Gas by Complex Absorption	CHEN Ding-sheng, CEN Chao-ping, TANG Zhi-xiong, <i>et al.</i> (3680)
Analysis of the Treatment Technology Pathway of VOCs Released from Oven	LI Ze-qing, LUO Fu-kun(3685)
Fabrication of Co ₃ O ₄ Nanorods and Its Catalytic Oxidation of Gaseous Toluene	YAN Qing-yun, LI Xin-yong, ZHAO Qi-dong, <i>et al.</i> (3689)
Preparation, Characterization of Si Doped TiO ₂ Nanotubes and Its Application in Photocatalytic Oxidation of VOCs	
.....	ZOU Xue-jun, LI Xin-yong, QU Zhen-ping, <i>et al.</i> (3694)
Research of the Natural Attenuation Capacity of Oil Pollutants Based on <i>in-situ</i> Experiment	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (3699)
Experimental Research of Oil Vapor Pollution Control for Gas Station with Membrane Separation Technology	
.....	ZHU Ling, CHEN Jia-qing, ZHANG Bao-sheng, <i>et al.</i> (3704)
CFD Numerical Simulation onto the Gas-Liquid Two-Phase Flow Behavior During Vehicle Refueling Process	
.....	CHEN Jia-qing, ZHANG Nan, WANG Jin-hui, <i>et al.</i> (3710)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2011年12月15日 32卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Founded in 1976)

Vol. 32 No. 12 Dec. 15, 2011

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊