

# 气质联用法测定环境空气中有机硫化物

张凤菊, 金玲仁, 李红莉, 张文华, 朱晨

(山东省环境监测中心站, 山东 济南 250101)

**摘要:** 采用 SUMMA 罐采集空气样品, 在预浓缩系统中经 3 级冷阱捕集后, 用气相色谱-质谱联用技术测定环境空气中 7 种痕量有机硫化物。对试验条件进行优化, 使得甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、二硫化碳、噻吩、乙硫醚和二甲基硫醚等 7 种有机硫化物在  $21.47 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 336.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$  范围内线性良好。试验表明, 7 种有机硫化物的方法检出限为  $0.004 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.036 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; 标准气体平行测定 6 次结果的 RSD 为 2.7% ~ 6.2%, 加标回收率为 92.2% ~ 97.5%。用该方法测定实际空气样品, 并与傅立叶红外光谱法测定的结果进行比对, 结果令人满意。

**关键词:** 有机硫化物; 冷阱预浓缩; 气相色谱质谱联用法; 环境空气

中图分类号: O657.63 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2014)03-0044-04

## Determination of Organic Sulfur Compounds in Ambient Air by Gas Chromatography Equipped with Mass Spectrometry

ZHANG Feng-ju, JIN Ling-ren, LI Hong-li, ZHANG Wen-hua, ZHU Chen

(Shandong Province Environmental Monitoring Centre, Ji'nan, Shandong 250101, China)

**Abstract:** Air sample was collected by SUMMA canisters and trapped through three stage cold traps in the pre-concentration system. Gas chromatography equipped with mass spectrometry (GC/MS) made it possible to do qualitative and quantitative analysis for seven kinds of organic sulfur compounds. Experimental conditions were optimized, the calibration curves showed a good linearity from  $21.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$  to  $336.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for methyl mercaptan ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), ethyl mercaptan ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ ), methyl sulfide [ $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ], carbon disulfide ( $\text{CS}_2$ ), thiophene ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ), 1,1'-thiobis-ethane ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$ ) and dimethyl disulfide [ $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ ]. Furthermore, experimental results indicated that method detection limits ranged between  $0.004 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and  $0.036 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and relative standard deviation ( $n=6$ ) of the seven kinds of organic sulfur compounds ranged from 2.7% to 6.2%. Spiked recoveries were between 92.2% and 97.5%. In addition, the study method was successfully applied on monitoring actual air samples. Finally, the experimental results were compared with the fourier transform infrared spectroscopy, satisfactory results were obtained.

**Key words:** Organic sulfur compounds; Preconcentration of cold trap; Gas chromatography equipped with mass spectrometry (GC/MS); Ambient air

有机硫化物属恶臭污染物, 对人体的中枢神经系统、呼吸系统、皮肤、眼睛等具有麻醉和刺激作用, 高浓度时会导致人头痛、头晕、恶心、呕吐甚至死亡。目前, 国内外有机硫化物的分析方法主要有: 三点比较式臭袋法<sup>[1]</sup>、便携式气相色谱法<sup>[2]</sup>、固相吸附剂富集/气相色谱法<sup>[3-4]</sup>、热脱附/气相色谱-质谱法<sup>[5-6]</sup>、固相微萃取/气相色谱法<sup>[7-8]</sup>、固相微萃取/气相色谱-质谱法<sup>[9-10]</sup>、预浓缩/气相

色谱法<sup>[11]</sup>和预浓缩/气相色谱-质谱法<sup>[12-13]</sup>等。三点比较式臭袋法只能测定恶臭气体的总浓度, 不能对环境空气中有机硫化物定性、定量分析, 且需要专业嗅辨员, 故该方法的应用受到一定限制。固体吸附剂富集/热脱附方法应用广泛, 可直接与 GC

收稿日期: 2013-12-10; 修订日期: 2014-03-16

作者简介: 张凤菊(1985—), 女, 山东菏泽人, 助理工程师, 硕士, 主要从事有机污染物监测分析。

或 GC-MS 分离测定系统联机, 不过耗时较长。Black 等<sup>[14]</sup>的研究结果表明,  $H_2S$  和  $SO_2$  在 13X 分子筛上吸附很强, 不能完全脱附。固相微萃取法<sup>[15]</sup>虽可利用碳基涂层选择性萃取气体中的硫化物, 但存在竞争效应和取代效应等问题。有机硫化物在环境空气中浓度很低, 并具有高反应活性, 增加了其分析难度。

今采用硅烷化处理的 SUMMA 罐采集样品, 以冷阱预浓缩-GC/MS 为检测手段, 对某城市污水处理厂及化工企业污水处理站不同处理单元所排放到环境空气中的 7 种有机硫化物分析, 并用该方法与傅立叶红外光谱法同时测定某化工企业污水处理站排放废气中有机硫化物, 将结果进行比对。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

Shimadzu QP 2010 型气相色谱/质谱联用仪, 日本岛津公司; 7100A 型预浓缩仪、7016CA 型自动进样器、4600 型动态稀释仪、3100 型自动清罐仪, 美国 ENTECH 公司; SUMMA 不锈钢空气采样罐 (体积为 3.2 L 或 6.0 L, 最大承受压力约为 300 kPa)。

有机硫化物混合标准气体 (含有甲硫醇 21.47  $mg/m^3$ 、乙硫醇 28.01  $mg/m^3$ 、甲硫醚 28.57  $mg/m^3$ 、二硫化碳 33.99  $mg/m^3$ 、噻吩 38.31  $mg/m^3$ 、乙硫醚 40.26  $mg/m^3$  和二甲二硫醚 42.05  $mg/m^3$  等) 底气为高纯氮气, 大连大特气体有限公司。

### 1.2 样品采集与前处理

在污水处理厂污水进口、污泥回流间、污泥浓缩池、污水出口、厂界和居民区布设 6 个采样点位, 并在某化工企业污水处理站的厂界、池边、曝气池、封闭曝气池和浓缩池布设了 5 个采样点位。

采样前由 3100 型自动清罐仪用高纯氮气对 SUMMA 罐进行清洗并抽成真空。在采样点位打开采样罐阀门, 用限流阀控制采样, 1 h 左右采满。采样完成后带回实验室, 室温下密闭保存, 72 h 内完成分析<sup>[13]</sup>。

### 1.3 试验条件

预浓缩条件: SUMMA 罐中的气体样品经过 7100 型预浓缩仪 3 级冷阱捕集。冷阱 1 捕集温度  $-150\text{ }^\circ\text{C}$ , 预热温度  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , 烘烤温度  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 时间 5 min; 冷阱 2 捕集温度  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , 烘烤温度  $190\text{ }^\circ\text{C}$ ,

时间 2.5 min; 冷阱 3 聚焦温度  $-160\text{ }^\circ\text{C}$ , 注入时间 1.5 min, 烘烤时间 2 min。

GC-MS 测定条件: DB-624 石英毛细管色谱柱 ( $60\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 1.8\text{ }\mu\text{m}$ ), 进样口温度  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , 分流模式进样, 分流比为 20:1, 载气为高纯氮气 ( $>99.999\%$ ), 恒压压力 65.4 kPa。采用程序升温, 初始温度  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , 保持 5 min, 然后以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , 保持 2.0 min。GC-MS 接口温度  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , 离子源温度  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 。电离方式: EI。定性分析采用全扫描 (SCAN) 模式, 扫描范围  $m/z$  为  $30\text{ u} \sim 270\text{ u}$ , 扫描速度为  $0.3\text{ s}/\text{scan}$ 。以选择离子扫描 (SIM) 模式对样品定量分析, 溶剂延迟 5 min。进样体积为 400  $\mu\text{L}$ , 外标法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱柱的选择

选择两种不同色谱柱 HP-VOC ( $30.0\text{ m} \times 0.20\text{ mm} \times 1.1\text{ }\mu\text{m}$ ) 和 DB-624 ( $60\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 1.8\text{ }\mu\text{m}$ ) 分别对混合标准气体中 7 种有机硫化物分离测定。结果表明, 厚液膜的中等极性 DB-624 色谱柱能够很好地分离 7 种挥发性硫化物, 并具有较高的灵敏度。85.89  $\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 168.21\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$  的有机硫化物混合标准气体总离子流见图 1。

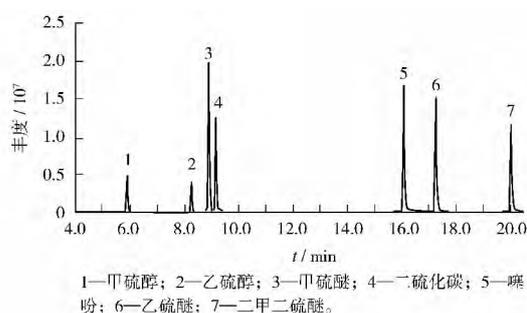


图 1 7 种有机硫化物混合标准气体的总离子流  
Fig. 1 Total ion chromatogram of seven organic sulfur compounds

### 2.2 标准曲线与方法检出限

$21.47\text{ }mg/m^3 \sim 42.05\text{ }mg/m^3$  的有机硫化物混合标气经 4600 型动态稀释仪用高纯氮气稀释 1 000 倍, 得到质量浓度为  $21.47\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 42.05\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$  的混合标准系列。按照上述预浓缩-GC/MS 法分别测定 5 个浓度梯度的混合标准气体, 以质量浓度 ( $x$ ) 对应响应值 ( $y$ ) 绘制标准曲线,

结果见表 1。

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 的相关要求, 将线性范围内最低浓度的标准气体连续进样 7 次, 按照上述方法测定。计算 7 次平行测定的标准偏差  $s$ , 并按照

$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times s$  计算方法检出限。其中,  $t_{(n-1, 0.99)}$  为置信度 99%、自由度  $(n-1)$  时的  $t$  值, 当重复样品数  $n=7$  时  $t_{(n-1, 0.99)}$  为 3.143。结果表明, 7 种有机硫化物的方法检出限为  $0.004 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 0.036 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (见表 1)。

表 1 标准曲线及方法检出限

Table 1 Standard curve and the detection limit of the method results

化合物	线性范围 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	回归方程	相关系数 $r$	主定量离子 ( $m/z$ )	辅助定量离子 ( $m/z$ )	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$
甲硫醇	21.47 ~ 171.79	$y = 1.44 \times 10^5 x$	0.999	47	45, 33	0.021
乙硫醇	28.01 ~ 224.11	$y = 9.40 \times 10^4 x$	0.997	62	47, 45	0.036
甲硫醚	28.57 ~ 228.55	$y = 3.97 \times 10^5 x$	0.999	47	62, 45	0.024
二硫化碳	33.99 ~ 271.93	$y = 1.25 \times 10^6 x$	0.999	76	44, 32	0.004
噻吩	38.31 ~ 306.51	$y = 6.70 \times 10^5 x$	0.998	84	58, 45	0.019
乙硫醚	40.26 ~ 322.07	$y = 3.78 \times 10^5 x$	0.995	75	90, 47	0.029
二甲二硫醚	42.05 ~ 336.43	$y = 4.59 \times 10^5 x$	0.997	94	79, 45	0.015

2.3 精密度

按上述方法对空白样品进行加标回收试验, 连续测定 6 次, 结果见表 2。由表 2 可知, 回收率为 92.2% ~ 97.5%, 测定结果的 RSD 为 2.7% ~ 6.2%, 说明上述方法的精密度及准确度良好。

表 2 精密度与加标回收试验结果

Table 2 The precision and the results of recovery test

化合物	加标量 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	测定均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	回收率 /%	RSD /%
甲硫醇	64.42	61.92	96.1	2.7
乙硫醇	84.04	77.46	92.2	5.4
甲硫醚	85.71	81.73	95.4	3.1
二硫化碳	101.97	99.38	97.5	4.4
噻吩	114.94	106.14	92.3	5.3
乙硫醚	120.78	113.88	94.3	6.2
二甲二硫醚	126.16	121.71	96.5	4.7

2.4 实际样品的测定

在某城市污水处理厂周边 6 个监测点位, 利用 SUMMA 罐采集空气样品, 经上述方法测定, 样品中有机硫化物的结果见表 3。由表 3 可知, 多数有机硫化物在污水进口、污泥回流间、污泥浓缩池及污水出口等点位均被检出, 而厂界及居民区未检出。除了污泥浓缩池检出甲硫醚外其他点位均未检出, 污泥回流间未检出甲硫醇和甲硫醚。《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93) 规定了典型恶臭污染物的排放限值, 而污水进口、污泥回流间、污泥浓缩池及污水出口环境空气中的甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳和二甲二硫醚的质量浓度均低于排放限值。然而由于有机硫化物属于恶臭气体, 人体的感知嗅阈值很低, 虽然表 3 中有机硫化物的浓度水平均低于排放限值, 但污泥浓缩池、污泥回流间及污水进口等点位的甲硫醇、甲硫醚及二硫化碳的浓度高于感知嗅阈值<sup>[1]</sup>。

表 3 环境空气中有机硫化物测定结果

Table 3 The measured results of actual samples of ambient air

监测点位	甲硫醇 <sup>①②</sup>	乙硫醇	甲硫醚 <sup>①②</sup>	二硫化碳 <sup>①②</sup>	噻吩	乙硫醚	二甲二硫醚 <sup>①</sup>
污水进口	0.99	0.63	—	2.59	0.23	0.04	1.52
污泥回流间	—	0.98	—	3.90	0.86	0.29	2.05
污泥浓缩池	1.21	2.06	1.56	6.74	1.36	0.75	4.19
污水出口	0.73	0.49	—	1.08	0.15	0.01	0.87
厂界	—	—	—	—	—	—	—
居民区	—	—	—	—	—	—	—

① 排放标准: 甲硫醇  $10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、甲硫醚  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、二硫化碳  $5000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、二甲二硫醚  $130 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; ② 感知嗅阈值: 甲硫醇  $1.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、甲硫醚  $0.063 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、二硫化碳  $1.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

该城市污水处理厂设计之初处于城市的偏远位置,随着城市化快速发展,现处于居民区。污水处理厂采用A/A/O工艺,增设了纤维滤池和紫外线消毒等深度处理单元,提高污水处理效率及出水质量,并对污泥回流间及污泥浓缩池加盖密封,减少了污泥处理过程中废气的排放。厂界及居民区均未检出所分析的7种有机硫化物,说明污水处理厂对周边居民的生活居住环境基本无影响。

### 2.5 傅立叶变换红外光谱法与本方法对比

利用QT.7-GasID型便携式傅立叶变换红外光谱仪测定某企业污水处理站厂界、池边、曝气池、封闭曝气池及浓缩池等5个点位空气样品。结果表明,各点位有机硫化物质量浓度较高,与企业污染物排放特征及感官嗅辨结果不符。

为进一步验证该污水处理站在污水治理过程中所产生的有机硫化物的真实浓度水平,用上述方法测定气体样品。结果,厂界、池边、曝气池及封闭曝气池均未检出7种有机硫化物,而浓缩池检测出的甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫醚的质量浓度均低于标准限值。

用便携式傅立叶变换红外光谱法测定环境中气态污染物,未能检出 $1.0\text{ mg/m}^3$ 的甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫醚等标气<sup>[16]</sup>。《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)规定甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫醚的一级厂界排放标准限值分别为 $0.004\text{ mg/m}^3$ 、 $0.030\text{ mg/m}^3$ 和 $0.030\text{ mg/m}^3$ 。由此可见,该方法不能满足恶臭污染物厂界排放限值的测定要求。

环境空气中有机硫化物浓度低,反应活性较高,傅立叶变换红外光谱仪难以消除空气中水、二氧化碳及其他组分对有机硫化物分析的干扰,也不能将各目标组分有效分离。使用SUMMA罐采集空气样品,用预浓缩-GC/MS方法能准确、快速、灵敏地监测分析复杂环境空气中痕量的有机硫化物的含量。

### 3 结语

采用SUMMA罐采集空气样品,冷阱预浓缩-GC/MS定性、定量分析,可准确监测空气中恶臭化合物,避免傅立叶红外光谱仪测定结果假阳性的出现。对标准气体和实际样品的测定,表现出该方法灵敏度高,重现性好,适合环境空气中痕量有机硫化物的监测分析。

### [参考文献]

- [1] 国家环境保护局. GB/T 14675-93 空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [2] 王美飞, 杨丽莉, 胡恩宇. 便携式气相色谱法快速测定恶臭气体样品中的硫化物[J]. 中国环境监测, 2012, 28(2): 48-50.
- [3] STEUDLER P A, WOJCIECH K. Determination of reduced sulfur gases in air by solid adsorbent preconcentration and gas chromatography[J]. Analytical Chemistry, 1984, 56(8): 1432-1436.
- [4] 周志, 史宝成. 废气中二氧化硫和硫化氢的气相色谱法分析[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(4): 29-30.
- [5] MARIA R R, FRANCESC B, ROSA M 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.
- [6] 唐小东, 王伯光, 赵德骏, 等. 城市污水处理厂的挥发性恶臭有机物组成及来源[J]. 中国环境科学, 2011, 31(4): 576-583.
- [7] KWONG-CHI L, DAVID S. Analysis of sulfur-containing compounds in ambient air using solid-phase microextraction and gas chromatography with pulsed flame photometric detection[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2004, 84(10): 749-760.
- [8] PETER G H, ROGER M S. Determination of sulphur compounds in beer using headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic analysis with pulsed flame photometric detection[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 872(1-2): 203-213.
- [9] NIELSEN A T, JONSSON S. Trace determination of volatile sulfur compounds by solid-phase microextraction and GC-MS[J]. The Analyst, 2002, 127(8): 1045-1049.
- [10] NIELSEN A T, JONSSON S. Quantification of volatile sulfur compounds in complex gaseous matrices by solid-phase microextraction[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 963(1-2): 57-64.
- [11] 李红莉, 魏子勇, 高虹. 石化污水处理厂排放废气中有机污染物的分析与评价[J]. 中国环境监测, 2009, 25(3): 33-36.
- [12] US. EPA. EPA Method TO-15. Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [S]. Washington DC: US. EPA, 1999.
- [13] 戴军升. 气相色谱/质谱联用法测定环境空气中恶臭类硫化物[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(5): 42-44.
- [14] BLACK M S, HERBST R P, HITCHCOCK D R. Solid adsorbent preconcentration and gas chromatographic analysis of sulfur gases[J]. Analytical Chemistry, 1978, 50(7): 848-851.
- [15] 张月琴, 杨海鹰, 吴淑琪. 大气中痕量硫化物的富集及其检测进展[J]. 现代科学仪器, 2005(6): 16-20.
- [16] 马战宇, 庞晓露, 高亮, 等. 便携式傅立叶红外快速检测环境中气态污染物[J]. 中国环境监测, 2007, 23(4): 44-46.