

· 监测技术 ·

## 典型恶臭有机污染自动监测技术与应用探究

高松,段玉森,张珊

(上海市环境监测中心,国家环境保护上海淀山湖科学观测站,上海 200235)

**摘要:**对比6种主流有机硫自动监测仪的4种有机硫混标测试结果,表明80%仪器的性能指标能满足国家恶臭排放标准中厂界监测的定量要求。复杂环境适用性研究显示,有机硫化物间测定影响相对较小,高浓度标气有残留,定性受到常见挥发性有机物中个别物质干扰。优选3种检测器为FPD的仪器现场连续实测,结果表明甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫醚和二硫化碳为石化园区的有机硫常检出物种;3种仪器的监测数据可较好地反映该石化园区空气恶臭污染特征。

**关键词:**有机硫化物;自动监测;恶臭污染

中图分类号:X851

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2020)01-0042-04

## Study and Application of Typical Organic Odor Pollutant Automatic Monitoring Technology

GAO Song, DUAN Yu-sen, ZHANG Shan

(Shanghai Environmental Monitoring Center, National Environmental Protection Shanghai  
Dianshan Lake Science Observatory, Shanghai 200235, China)

**Abstract:** By utilizing six mainstream automatic monitors in analyzing a mixed standard gases of four organic sulfur compounds, it turned out that 80% of the tested instruments could meet the quantitative requirements of plant boundary monitoring in national emission standards for odor pollutants. Complex environment application research showed that there was less impact on the determination of these organic sulfides, high concentration of standard gases had residues, several common volatile organic compounds interfered in qualitative test. Three instruments with FID detector were optimized for continuous field monitoring in a petrochemical industry park, results showed that methyl mercaptan, dimethyl sulfide, dimethyl disulfides and carbon disulfide were common detected pollutants. The monitoring data from these three instruments reflected the odor pollution characteristics of that area.

**Key words:** Organic sulfur; Automatic monitoring; Odor pollutant

据统计,恶臭污染已成为污染投诉热点和重点<sup>[1-2]</sup>。有机硫化物是石化行业的特征恶臭物质,主要来源是工艺排放、应急放空、设备和管线吹扫及废水处理<sup>[3-10]</sup>。恶臭有机物是形成细颗粒物和光化学污染的重要前体物,严重危害人体健康和生态环境,其中甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫醚和二硫化碳是优控恶臭污染物质<sup>[11]</sup>。有机硫化物本底浓度低、寿命短、极性强度和易氧化,其离线分析方法存在样品采集难度大和代表性不足等问题<sup>[12-16]</sup>,限制了对污染动态变化及迁移转化规律的研究。自动监测技术由于时间分辨率高、分析速度快和干扰因素少等优点得到不断研究与应用<sup>[17]</sup>。

上海市环境空气有机硫自动监测仪普遍采用常温吸附-热脱附富集和GC-PID检测分析,应用中容易受丁烯类物质干扰。目前主流有机硫自动监测仪设计原理、构造和关键技术指标不同,监测技术准确度、仪器间测试结果可比性不明确。今开展有机硫自动监测仪器测试,通过4种典型有机

收稿日期:2018-12-02;修订日期:2019-12-22

基金项目:国家重点研发计划“立体走航监测技术开发与集成”基金资助项目(NO.2017YFC0209902);“密集网高效监测技术研究”基金资助项目(NO.2017YFC0209903)

作者简介:高松(1978—),男,江苏启东人,高级工程师,研究生,从事大气环境监测与研究。

硫混合标气,评估仪器性能指标,研究其在复杂环境下的适用性,并优选3种仪器开展环境空气实测,得到典型石化园区的有机硫动态污染特征,并提出有机硫自动监测的关键技术指标。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

参与试验的仪器共A、B、C、D、E和F6种,各仪器主要指标比较如下。

采样系统:①半数仪器采样时间超总循环时间的30%以上,部分达到50%,样品的代表性好,其中F仪器为双捕集管交替采样;②多数仪器采用低温样品捕集,提升有机硫化物常温富集效率;③半数仪器脱附温度高于300℃,解吸迅速彻底,以获得较好的色谱分离效果,避免脱附温度过低减少高沸点物质的析出,长期影响捕集管吸附效率。

分析系统:①多数仪器选择FPD检测器,高灵敏度,仅对含S和P的化合物有响应。PID实际应用时受干扰因素较多。②个别仪器采用D-FPD检测器,串联两个富氢火焰,下火焰将柱流出的组分分解成比较简单的燃烧产物,避免了空气中烃类化合物与硫化物同时进入火焰,定性更精准。③多数仪器的载气流量选择恒流控制,确保系统稳定。

辅助设备:50%仪器已将样品吸附、脱附、色谱集成在一起,仪器体积小,集成性较好。多数仪器无需钢瓶气,系统简洁。D仪器配备Nafion管去除样品中水分,其他仪器无除水功能。A仪器仅需氢气发生器,F仪器最复杂,需氮气、零气和氦气瓶。

$0.990 \times 10^{-6} \sim 0.996 \times 10^{-6}$ 的4种典型有机硫混合标气,包括甲硫醇(DS)、甲硫醚(MM)、二甲二硫醚(DD)和二硫化碳(CD),氮气平衡。

### 1.2 测定

监测点位于华东地区某石化园区边界处,周围开阔,靠近污水和污泥处理单元,东南侧为炼油事业部,易受有机硫污染排放影响。2016年8月23日—9月12日,选择标气测试性能较好的A、D和E仪器在同一站房进行实时监测,并对3种仪器监测时间、有机硫化物检出率、超标率和最高浓度进行统计,对比污染物浓度变化趋势和研究有机硫污染特征。数据评价标准采用《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—93)(以下简称《标准》)厂界二级新扩改建标准;超标率=超标样本数/总样本数。

### 1.3 质量保证

标气测试开始后,固定仪器参数,专人负责动态校准仪等操作和原始数据记录。实测前用标气进行多点校准,期间分别在9月9日—9月12日用标准气体进行质控。结果表明3种仪器相对偏差基本在±20%以内,其中D仪器有机硫相对偏差均在±10%以内,满足质控要求。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基础性能指标测试

采用 $1.0 \times 10^{-9}$ 、 $2.0 \times 10^{-9}$ 、 $5.0 \times 10^{-9}$ 和 $1.0 \times 10^{-8}$ 标准系列,重复进样3次。所有仪器对4种物质标准曲线的相关系数 $r^2$ 均>0.990。A仪器用乘幂拟合得到4种典型有机硫化物标准曲线,其他仪器均为二次线性拟合。

通入 $1.0 \times 10^{-9}$ 标气9次,取连续7次响应,计算测定结果的标准偏差 $s$ ,按照公式 $MDL = t \times s$ 计算方法检出限,结果见表1。由表1可知,4种典型有机硫化物的检出限均低于 $1.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。其中B仪器甲硫醇和甲硫醚检出限略高,为 $1.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $1.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。所有仪器对甲硫醇的检出限均低于恶臭污染物排放标准中厂界二级限值的1/5,能满足《标准》对质量控制的要求。

通入 $1.0 \times 10^{-8}$ 有机硫标气,记录连续5次响应,24h后通入相同摩尔比标气记录连续5次响应。计算前后2次测定实际摩尔比的平均值偏差,结果所有仪器测得甲硫醇24h标点漂移在10%以内,其中C和D仪器在5%以内。6种仪器甲硫醚、二甲二硫醚和二硫化碳漂移均在10%以内。

通入 $5.0 \times 10^{-9}$ 有机硫标气,记录连续6次响应,比较RSD和示值相对误差,考察方法的精密度与准确度,结果见表1。由表1可知,A、B、D和E仪器测得4种物质RSD均在5%以内,C仪器各物质在10%以内,F仪器甲硫醇的RSD为14.7%,其他3种物质在10%以内。A和C仪器测得甲硫醇示值相对误差在±3%以内,D和E仪器在±10%以内,B和F仪器超过±10%,个别仪器测得二甲二硫醚和二硫化碳相对示值误差>15%。

### 2.2 复杂环境适用性测试

通过6种仪器对4种典型有机硫的分离度、高浓度残留及常见挥发性有机物干扰测试,探索仪器在复杂VOCs环境下的适用性。

高浓度残留试验:通入 $1.0 \times 10^{-7}$ 有机硫标气,采集零气进行测定,查看有机硫化物残留。

表 1 不同仪器各监测因子基础性能指标比对结果

Table 1 Comparison results of basic performance indexes for different instruments in each monitoring factors

仪器	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$				精密度对比/%				准确度对比/%			
	DS	MM	DD	CD	DS	MM	DD	CD	DS	MM	DD	CD
A	0.44	0.30	0.25	0.11	1.15	0.50	0.77	0.34	2.70	-3.50	0	-3.13
B	1.36	1.47	0.47	0.52	4.46	2.05	1.20	1.09	10.4	4.70	-9.30	-1.40
C	0.32	0.43	1.28	0.47	4.63	6.78	1.74	6.34	0.64	4.07	29.9	5.22
D	0.23	0.31	0.55	0.39	1.15	1.43	1.68	1.62	-5.44	10.4	2.24	-0.91
E	0.05	0.05	0.19	0.23	0.41	0.51	0.19	0.32	-9.27	7.23	25.2	16.7
F	1.06	1.12	0.66	0.43	14.7	3.62	7.11	4.20	-18.2	-5.77	-1.93	-4.77

挥发性有机物干扰试验:通入  $1.0 \times 10^{-8}$  TO15 和 PAMS 标气,查看有机硫各组分目标峰窗内是否存在干扰峰。

分离度大能提高定性及定量准确性,为 1.5 时,两相邻峰达到基线分离<sup>[18]</sup>。C、D 和 F 仪器所测 4 种典型有机硫均达到基线分离,A、B 和 E 仪器甲硫醚和二硫化碳基的分离度在 0.8 ~ 0.9,其他监测因子完全分离。结果表明现有仪器 4 种有机硫化物间的影响相对较小。

多数仪器测得残留浓度低于检出限,A 和 D 仪器测得 4 种有机硫化物均无残留。B、E 和 F 仪器测得甲硫醇摩尔比低于  $0.5 \times 10^{-9}$ ,甲硫醚和二甲二硫醚摩尔比均低于  $1.0 \times 10^{-9}$ ,二硫化碳摩尔比均低于  $3.0 \times 10^{-9}$ 。C 仪器测得甲硫醇、二甲二硫醚和二硫化碳残留较大。污染残留主要与色谱柱、检测器及阀有关,需要系统改进。

除 D 仪器外,其他仪器对有机硫化物的测定均受到 TO15 或 PAMS 中物质的干扰。TO15 和 PAMS 对 A、B、E 和 F 仪器测定甲硫醇虽无干扰,但对 C 仪器甲硫醇有明显干扰,摩尔比分别为  $8.36 \times 10^{-9}$  和  $6.68 \times 10^{-9}$ 。各仪器甲硫醚和二甲

二硫醚的干扰摩尔比在  $4 \times 10^{-9}$  以下,二硫化碳干扰摩尔比在  $1.0 \times 10^{-8}$  以下。因此,检测器须升级为专用的硫磷检测器,以满足在复杂 VOCs 环境下的有机硫测试需求。

### 2.3 石化园区有机硫恶臭污染特征

优选检测器为 FPD 的 A、D 和 E 3 款仪器进行环境空气有机硫实测,结果见表 2。由表 2 可知,甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫醚和二硫化碳检出率在 13.4% ~ 77.3%,进一步验证这些物质是石化园区的有机硫常检出物种。从最高检出浓度来看,甲硫醇 > 甲硫醚 > 二甲二硫醚 > 二硫化碳。嗅阈值最低的甲硫醇实测最高小时摩尔比达  $1.16 \times 10^{-8}$ ,为标准限值 3.6 倍;3 种仪器测得甲硫醇超标率为 2.4% ~ 4.0%,基本一致。甲硫醚、二甲二硫醚和二硫化碳 3 种物质均未超标。甲硫醚的检出率和摩尔比水平比二甲二硫醚高,检出率为 15.4% ~ 31.2%,最高摩尔比为  $7.1 \times 10^{-9}$  ~  $8.7 \times 10^{-9}$ ;二甲二硫醚的最高摩尔比为  $3.8 \times 10^{-9}$  ~  $4.6 \times 10^{-9}$ 。D 仪器测得二硫化碳检出率高达 77.3%,摩尔比水平为  $0.4 \times 10^{-9}$  ~  $2.2 \times 10^{-9}$ ,表明二硫化碳是石化园区常检出恶臭污染物。

表 2 仪器监测数据统计结果

Table 2 Statistical results of monitoring data

仪器	监测时间	DS			MM		DD		CD	
		检出率/%	最高摩尔比/ $10^{-9}$	超标率/%	检出率/%	最高摩尔比/ $10^{-9}$	检出率/%	最高摩尔比/ $10^{-9}$	检出率/%	最高摩尔比/ $10^{-9}$
A	8 月 23 日—8 月 29 日	13.4	5.4	2.4	22.0	8.3	17.8	4.6	28.8	1.2
D	8 月 23 日—9 月 12 日	23.0	11.2	3.7	15.4	7.1	14.8	3.9	77.3	2.2
E	8 月 23 日—9 月 12 日	19.6	11.6	4.0	31.2	8.7	18.6	3.8	12.9	0.4

由数据统计可知,3 种仪器数据一致性好,多次测到有机硫浓度高值,4 种有机硫摩尔比之和高达  $2.0 \times 10^{-8}$ 。甲硫醇浓度超标时,甲硫醚和二甲二硫醚浓度有明显升高趋势。其中多数污染情况

下甲硫醇在总摩尔比的占比达 50% ~ 80%。二硫化碳检出率最高,为 40%,摩尔比普遍在  $2.2 \times 10^{-9}$  以下,变化小。二硫化碳变化规律与其他有机硫化物不同,表明其是石化园区本底恶臭污染

物质。

实测期间出现4次有机硫浓度升高现象,多在夜间。甲硫醇摩尔比在20 min内从 $0.1 \times 10^{-9}$ 升高至 $8.4 \times 10^{-9}$ 左右,升高80多倍,为该物质嗅觉阈值120倍。不过污染持续时间短,数小时内有机硫总摩尔比降至 $1.0 \times 10^{-9}$ 以下。有机硫污染的突发性、快速性和短时性说明近距离污染排放影响和连续自动监测的必要性。

虽然3种仪器测得甲硫醇浓度变化趋势较一致,但A仪器浓度水平低于D和E仪器,原因可能为:①采样时间短,难以捕捉有机硫瞬时高值;②采用常温吸附,除水效率低,影响甲硫醇富集效率。

相关性分析发现,甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫醚的数据呈显著相关( $r$ 为 $0.396 \sim 0.903$ , $p < 0.01$ ),表明3种有机硫化物可能为石化园区同一污染源排放。

#### 2.4 高浓度案例分析

8月23日—25日傍晚和夜间,监测点位风向多为东南风,甲硫醇摩尔比明显升高,最高达到 $8.4 \times 10^{-9}$ ;8月26日—28日,风向为西北风时,甲硫醇无高值出现。结合风向和园区工艺分布,污染高值可能受到炼油事业部或污水厂等有机硫排放影响。8月23日18:00—20:00,甲硫醇摩尔比超标,监测点位附近GC-FID/PID仪器测得50多种VOCs的总值最高达到 $4.0 \times 10^{-7}$ ,较其他时段有升高趋势,表明3种仪器监测数据能较好反映该园区环境空气恶臭有机污染特征。

### 3 结语

有机硫自动监测仪性能测试结果显示,4种典型有机硫检出限可在 $1.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下;80%仪器的24 h标点漂移和相对标准偏差在10%以内,可满足厂界监测要求。有机硫物种间测定影响虽然较小,但高浓度标气有残留,定性受到TO15和PAMS中个别物质干扰,表明仪器仍须研发升级,以满足复杂VOCs环境下监测需求。石化园区现场实测中,二硫化碳检出率虽然最高,但浓度水平相对较低。甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫醚3种物质为同源排放。有机硫高浓度时段,甲硫醇占比最高,且浓度在20 min内升高80多倍,表明石化园区有机硫污染具有突发性、快速性和短时性特点,指征受到炼油事业部或污水处理厂等排放影响。

综上,通过测试有机硫自动监测技术,可为恶臭监测设备选型应用及标准制定提供依据。

#### [参考文献]

- [1] 环境保护部. 2017年7月全国“12369”环保举报办理情况[EB/OL]. [2017-08-17]. [http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/qt/201708/t20170817\\_419814.htm](http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/qt/201708/t20170817_419814.htm).
- [2] 段佳鹏,梁胜文,李蒲,等. 武汉城区秋季大气挥发性有机物污染特征及部分物种来源的初步分析[J]. 环境监测管理和技术,2017,29(4):25-27.
- [3] 韩博,吴建会,王凤炜. 天津滨海新区工业源VOCs及恶臭物质排放特征[J]. 中国环境科学,2011,31(11):1776-1781.
- [4] 韩博,吴建会,王凤炜. 典型工业恶臭源恶臭排放特征研究[J]. 中国环境科学,2013,33(3):416-422.
- [5] 陈宏国. 炼油厂恶臭污染和防治对策的探讨[J]. 石油化工环境保护,1995(4):31-37.
- [6] MUEZZINOGLU A. A study of volatile organic sulfur emissions causing urban odors[J]. Chemosphere,2003,51(4):245-252.
- [7] 申开莲,曾向东,文志明. 炼油厂恶臭污染状况调查与评价[J]. 炼油设计,2000,30(4):56-60.
- [8] LESTREMAU F, DESAUZIERS V, ROUX J C, et al. Development of a quantification method for the analysis of malodorous sulphur compounds in gaseous industrial effluents by solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame photometric detection[J]. Journal of Chromatography A,2003,999(1-2):71-80.
- [9] RAS M R, MARCÉ R M, BORRULL F. Solid-phase microextraction—Gas chromatography to determine volatile organic sulfur compounds in the air at sewage treatment plants[J]. Talanta,2008,77(2):774-778.
- [10] 闫松,尹天亚,单广波. 炼油企业污水处理厂恶臭污染分布特征及规律[J]. 环境监测管理和技术,2010,22(4):61-62.
- [11] 高博,王淑娟,范莉茹,等. 石家庄大气中优先控制挥发性有机物筛选[J]. 环境监测管理和技术,2017,29(2):68-71.
- [12] 沈秀娥,常森,刘保献. 大气预浓缩仪-GC/FPD测定环境空气中的痕量硫化物[J]. 中国环境监测,2015,31(6):103-108.
- [13] 马利霞,蔡旺锋,陈益清. 低浓度有机硫恶臭物质的采样分析方法[J]. 环境工程学报,2016,10(10):5833-5839.
- [14] 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]. 环境监测管理和技术,2010,22(5):42-44.
- [15] 徐能斌,朱丽波,应红梅,等. 环境空气中痕量挥发性有机硫监测分析方法研究[J]. 中国环境监测,2004,20(2):30-32.
- [16] 张凤菊,金玲仁,李红莉,等. 气质联用法测定环境空气中有机硫化物[J]. 环境监测管理和技术,2014,26(3):44-47.
- [17] 李悦,邵敏,陆思华. 城市大气中挥发性有机化合物监测技术进展[J]. 中国环境监测,2015,31(4):1-7.
- [18] 余仲建. 分离度的探讨[J]. 色谱,1988,6(2):87-95.