

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018011202

王钊逸, 黄忠辉, 张慧娜, 等. 质子转移反应飞行时间质谱仪 (PTR-ToF-MS) 高时间分辨在线测定广州环境空气还原性硫化物 [J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2425-2432.

WANG Zhaoyi, HUANG Zhonghui, ZHANG Huina, et al. High time resolution online detection of reduced sulfur compounds (RSCs) in ambient air in Guangzhou by proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry (PTR-ToF-MS) [J]. Environmental Chemistry 2018, 37(11): 2425-2432.

质子转移反应飞行时间质谱仪 (PTR-ToF-MS) 高时间分辨在线测定广州环境空气还原性硫化物*

王钊逸^{1,2} 黄忠辉^{1,2} 张慧娜^{1,2} 张艳利¹ 王新明^{1,2,3,**}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州, 510640;
2. 中国科学院大学, 北京, 100049; 3. 中国科学院城市大气环境研究卓越创新中心, 中国科学院城市环境研究所, 厦门, 361021)

摘 要 采用高分辨质子转移反应飞行时间质谱仪 (PTR-ToF-MS) 对环境空气中还原性含硫化合物 (RSCs) 进行高时间分辨率在线测量. 时间分辨率为 2 s 时, 硫化氢 (H₂S)、甲硫醇 (MeSH)、二甲硫 (DMS) 和二甲二硫 (DMDS) 的检测限分别为 25、26、22、80 ng·m⁻³; 时间分辨率为 10 min 时, 4 种 RSCs 的检测限全面优于离线测量方法. 标准样品 10 次重复测量表明, RSCs 相对标准偏差 < 3%, 与真实浓度相对偏差在 ±5% 以内. 通过理论计算得到的绝对定量结果与外标法测得结果比较, 对绝对定量时理论计算的 RSCs 与 H₃O⁺ 反应常数 *k* 值进行了校正. 利用校正后 *k* 值对广州环境空气 RSCs 进行绝对定量, 结果与外标法测量结果相对偏差 < 4%; 2017 年 2 月对广州环境空气 RSCs 进行了为期一周的初步在线观测, 测得 H₂S、DMDS、DMS 和 MeSH 的浓度水平分别为 501±155、1026±388、215±35、120±25 ng·m⁻³. RSCs 日变化呈现差异, H₂S、MeSH 和 DMS 浓度日变化规律不明显, 而其 DMDS 则呈现出较为明显的日变化特征.

关键词 还原性硫化物, 质子转移反应飞行时间质谱仪 (PTR-ToF-MS), 高时间分辨率, 在线测量, 空气, 广州.

High time resolution online detection of reduced sulfur compounds (RSCs) in ambient air in Guangzhou by proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry (PTR-ToF-MS)

WANG Zhaoyi^{1,2} HUANG Zhonghui^{1,2} ZHANG Huina^{1,2} ZHANG Yanli¹ WANG Xinming^{1,2,3,**}

(1. Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Center for Excellence in Urban Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

Abstract: High time resolution ambient levels of reduced sulfur compounds (RSCs) were measured online with a proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-ToF-MS). With a time resolution of 2 s, detection limits of H₂S, MeSH, DMS, and DMDS were 25, 26, 22 and

2018 年 1 月 12 日收稿 (Received: January 12, 2018).

* 国家自然科学基金 (41571130031), 广东省科技计划 (2016B050502005) 和广州市科技和信息化局 (201607020002, 201704020135) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41571130031), Guangdong Provincial Scientific Planning Project (2016B050502005) and the Guangzhou Science Technology and Innovation Commission (201607020002, 201704020135).

** 通讯联系人, Tel: 020-85290180, E-mail: wangxm@gig.ac.cn

Corresponding author, Tel: 020-85290180, E-mail: wangxm@gig.ac.cn

80 ng·m⁻³, respectively. And with a time resolution of 10 min, the detection limits were lower than those of other offline measurement methods. Ten repetitive trials of standard RSCs mixtures showed that the relative standard deviations were less than 3% while the relative deviations from the authentic concentrations were within 5%. The theoretical rate constants k for the reactions between RSCs and H₃O⁺, were corrected by comparing the theoretically calculated results with those determined by the external standard method. The relative deviations between ambient levels of RSCs theoretically calculated with the corrected rate constants k and those determined by the external standard method were less than 4%. Preliminary one-week online measurements of the RSCs in ambient air in Guangzhou in February 2017 revealed that the average concentrations of H₂S, DMDS, DMS and MeSH were 501±155, 1026±388, 215±35 and 120±25 ng·m⁻³, respectively. The diurnal variations of RSCs showed different patterns: the diurnal variations of H₂S, MeSH and DMS were insignificant while DMDS showed distinctive diurnal changes.

Keywords: reduced sulfur compounds, proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-ToF-MS), high time resolution, online measurement, air, Guangzhou.

还原性硫化合物(reduced sulfur compounds, RSCs)是硫元素处于还原价态的硫化物.大气中的RSCs主要包括二甲基硫(DMS)、羰基硫(OCS)、甲硫醇(MeSH)、二甲基二硫(DMDS)和硫化氢(H₂S)等.DMS和DMDS主要源于海洋排放,在大气中可被氧化为SO₂并最终生成硫酸盐气溶胶^[1-2];OCS是大气中丰度最高的RSCs,在对流层中相对稳定^[3],可进入平流层并反应生成硫酸盐气溶胶^[4];MeSH和H₂S主要来自人为源和微生物活动^[5-6].这些RSCs在全球硫循环中扮演着重要角色,并通过形成硫酸盐气溶胶在对全球辐射平衡乃至气候变化产生重要影响^[7];某些RSCs如MeSH和H₂S,是重点关注的有健康危害的恶臭物质^[8].对环境空气中RSCs,传统离线测量方法一般采用不锈钢采气罐或特氟龙采气袋采集气样,并用GC-MS等仪器进行测定^[9-15].这类方法应用广泛,但存在如下缺点:H₂S、MeSH、DMS和DMDS反应活性强,易与空气中自由基、O₃以及NO_x等发生反应,在空气中^[16]和采样罐内^[17]均易产生损失;一种分析方法常不能同时分析这些重要RSCs,且时间分辨率低,难以捕捉活性RSCs浓度的快速变化.因此,有必要采用高时间分辨率的在线仪器对这些活性RSCs进行测定.

质子转移反应质谱仪(PTR-MS)是一种挥发性有机物的在线测量技术,具有无需预处理、响应速度快、灵敏度高、使用绝对量定量无需定标等优点,且使用软电离方法不会破坏化合物的分子结构^[18-19].

本研究采用质子转移反应飞行时间质谱仪(PTR-ToF-MS)对H₂S、MeSH、DMS和DMDS等4种RSCs进行测定,在对分析方法进行全面评估的基础上,并以广州地区为例,测定了环境空气中RSCs的浓度水平和连续变化趋势.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 PTR-ToF-MS

本研究采用PTR-ToF-MS 2000(Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Austria)对RSCs进行测定^[18-19].实验中该仪器主要参数设置如下:质量分辨率($m/\Delta m$):1000—1500;漂移管工作电压:610 V;漂移管内压力:2.20 mbar;漂移管内温度:60 °C;进样流量:48 mL·min⁻¹;电场强度(E)与中性气体数量浓度 N 之比(E/N):130 Td(1Td=10⁻¹⁷V·cm²);时间分辨率:0.5 Hz,即每2 s采集一组数据.实验过程中对全质谱范围(质荷比:10—440)进行测定.实验中以H₂O作为离子源,4种RSCs与质子的亲和力均大于H₂O分子与质子之间的亲和力,因此可以有效发生质子转移反应并生成(RSCs)H⁺.

1.2 定性定量分析

用PTR-MS Viewer 3.1.0(IONICON)对采集的原始数据进行处理.分别选精确质荷比(m/z)已知的两种化合物H₃O⁺(m/z 21.022)和(C₆H₃Cl₃)H⁺(m/z 180.937)作为质量校正参考对目标化合物 m/z 进行校正.质量校正后分别提取 m/z 34.996、49.011、63.027和94.999对(H₂S)H⁺、(MeSH)H⁺、(DMS)H⁺、

(DMDS) H^+ 进行定性. 采用标准气体(Scott Specialty Gases, Plumsteadville, PA, USA; Matheson Tri-Gas, Inc., Newark, CA, USA) 对 RSCs 进行定量分析. 用高纯氮将标准气体分别稀释至 6 个浓度梯度以标定 H_2S , MeSH, DMS 和 DMDS. 分别采用外标法和利用 RSCs 和 H_3O^+ 之间的反应速率常数 k 进行绝对定量的 k 值法进行了定量分析. 其中外标法将用上述稀释得到的各标准气体浓度与其对应的仪器标准化响应值(ncps) 绘制标准曲线, 所得曲线斜率(ncps \cdot ng $^{-1}\cdot$ m 3) 可表征测量的灵敏度, 标准曲线 R^2 均大于 0.998. 各化合物灵敏度分别为: 33.4(H_2S)、26.5(MeSH)、21.0(DMS) 以及 10.5(DMDS) ncps \cdot ng $^{-1}\cdot$ m 3 .

PTR-ToF-MS 的一个显著优势在于可以绝对定量^[20], 这对如 RSCs 这样化学活性高、标气配制困难的痕量气体分析尤其重要. 理论上, PTR-ToF-MS 测定的目标挥发性有机物(VOC) 的浓度[VOC]可用下面公式直接计算^[20]:

$$[VOC] = \frac{1}{k\tau} \frac{[VOC\cdot H^+]}{[H_3O^+]} \frac{\sqrt{\left(\frac{m}{z}\right)_{H_3O^+}}}{\sqrt{\left(\frac{m}{z}\right)_{VOC\cdot H^+}}} H_3O^+ \quad (1)$$

其中, $[VOC\cdot H^+]$ 为 $VOC\cdot H^+$ 的离子计数率, $[H_3O^+]$ 为 H_3O^+ 的离子计数率, $(m/z)_{VOC\cdot H^+}$ 为目标 $VOC\cdot H^+$ 的质荷比, $(m/z)_{H_3O^+}$ 为 H_3O^+ 的质荷比, τ 为一次离子在质子漂移管中的停留时间, k 为 VOC 与 H_3O^+ 之间的反应速率常数. 在本实验中各化合物的 k 值分别取为 1.57 s $^{-1}$ (H_2S)、1.65 s $^{-1}$ (MeSH)、2.10 s $^{-1}$ (DMS) 和 3.85 s $^{-1}$ (DMDS)^[20]. 公式(1) 计算得到的浓度也可与外标法得到的浓度相比较, 对 k 值进行校正, 使校正后的计算结果与真实浓度更接近.

1.3 外场观测

观测点(23.15°N, 113.36°E) 位于广州市天河区中国科学院广州地球化学研究所内距地 15 m 高的楼顶, 南侧距广园快速路约 250 m, 西侧距华南快速干线约 400 m, 环境开阔, 无高大建筑物阻挡, 周围无工业排放源.

观测时间为 2017 年 2 月 1—8 日, 采用 PTR-ToF-MS 进行在线测量. 在 2 s 的时间分辨率下, 共获得有效数据点 307800 个. 观测时用一根直径为 1/8 英寸的 PEEK 管将环境空气引入 PTR-ToF-MS 进样口, PEEK 管前端连接 PM $_{2.5}$ 切割头防止较大颗粒物进入 PTR-ToF-MS 引起堵塞. 采样开始前和结束后分别向仪器中通入高纯氮气测试 30 min 作为测试空白, 所得得 RSCs 响应值扣除空白后进行浓度计算.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 RSCs 的检测限、检测精密度和准确度

PTR-ToF-MS 对化合物的检测限(DLs) 定义为信号噪声比为 3 时所对应化合物的浓度^[19], 信号噪声比 S/N 可用下式进行计算:

$$\frac{S}{N} = \frac{C_f \times [X] \times t}{\alpha \times \sqrt{C_f \times [X] \times t + 2 \times B \times t}} \quad (2)$$

其中, C_f 为化合物 X 的灵敏度(ncps \cdot ng $^{-1}\cdot$ m 3) B 为化合物的背景信号(ncps) t 为时间分辨率(s), $[X]$ 为化合物 X 的浓度(ng \cdot m $^{-3}$) α 为化合物背景信号的相对标准偏差.

在 2 s 时间分辨率下, DMS 的 DLs(表 1) 略高于 Guo 等^[15] 报道的离线测量的检测限, 但在广州环境空气中实测到的最低浓度均大于其 DLs. 因此, 采用 PTR-ToF-MS 可以有效检测大气中的 RSCs. 如果适当降低时间分辨率, 将其调整为 5 s、10 s、1 min 和 10 min, DLs 可进一步降低(见表 1). 在 10 min 时间分辨率下, 除 DMS 的 DLs 与 Guo 等^[15] 的结果在同一数量级, 其它 RSCs 的 DLs 显著低于其他离线测量的 DLs.

重复分析 RSCs 的混合标准样品 10 次, 每种 RSCs 的 10 次测量响应的相对标准偏差均小于 3%, 而 10 次测量计算所得浓度也都在真值的 $\pm 5\%$ 范围以内(表 2). 因此, PTR-ToF-MS 对 RSCs 的分析具有良好的精密度和准确度.

为检验在一段时间内仪器灵敏度是否会发生变化, 在第一次标定后的第 20、40、60 d 分别对仪器进

行再次校正, 检验是否输出稳定的灵敏度. 实验结果表明, 3 次标定所得的灵敏度与第一次标定值相差均在 $\pm 5\%$ 以内 (表 3), 且仪器电压参数等均保持不变. 因此, 可利用 PTR-ToF-MS 对 RSCs 进行较长时间在线测量, 60 d 内无需再次标定.

表 1 基于不同时间分辨率的检测限以及与其他研究的对比

Table 1 Detection limits (DLs) under different time resolution in comparison with that in previous studies

RSCs	H ₂ S	MeSH	DMS	DMDS
DLs 2 s/(ng·m ⁻³)	25	26	22	80
DLs 5 s/(ng·m ⁻³)	11	10	10	49
DLs 10 s/(ng·m ⁻³)	8	8	8	30
DLs 1 min/(ng·m ⁻³)	4	4	5	15
DLs 10 min/(ng·m ⁻³)	1	4	3	4
大气实测浓度/(ng·m ⁻³)	501±155	120±25	215±35	1026±388
实测到的最低浓度/(ng·m ⁻³)	279	90	170	361
其他离线测量 DLs/(ng·m ⁻³)				
易志刚等 ^[12]	-	-	25	46
牟玉静等 ^[10]	<315	<490	<625	<950
Yi 等 ^[21]	-	-	25	-
Wu 等 ^[22]	-	-	160	129
Guo 等 ^[15]	-	-	3	-
Kabir 等 ^[23]	21	29.8	28	56
Son 等 ^[24]	334	276	332.5	285
Sheng 等 ^[14]	-	63	30	53
Susaya 等 ^[25]	22	96	-	-
其他在线测量 DLs/(ng·m ⁻³)				
Perraud 等 ^[26]	-	-	123±38	186±57
Tanimoto 等 ^[27]	-	-	150	-
黄昆等 ^[28]	-	-	8.4	-

注: -没有该化合物数据.- no data of that compound.

表 2 重复分析混合标准样品 10 次计算所得相对误差 RSD(%) 及相对标准偏差 RD(%)

Table 2 Relative deviations (RD, %) and relative standard deviations (RSD, %) calculated by 10 repetitive trials of standard RSCs mixtures

	测量值 Measured value/(ng·m ⁻³)				RD/%			
	H ₂ S	MeSH	DMS	DMDS	H ₂ S	MeSH	DMS	DMDS
1	1386	2007	2543	3811	1.2	2.4	1.7	0.3
2	1377	1993	2540	3728	0.5	1.7	1.6	-1.9
3	1389	1968	2505	3747	1.4	0.4	0.2	-1.4
4	1373	1931	2520	3808	0.2	-1.5	0.8	0.2
5	1332	1874	2460	3766	-2.8	-4.4	-1.6	-0.9
6	1378	1938	2490	3724	0.6	-1.1	-0.4	-2.0
7	1355	1978	2460	3773	-1.1	0.9	-1.6	-0.7
8	1358	1917	2523	3868	-0.9	-2.2	0.9	1.8
9	1388	1952	2578	3827	1.3	-0.4	3.1	0.7
10	1381	2007	2555	3846	0.8	2.4	2.2	1.2
RSD /%	1.2	2.1	1.5	1.3				

2.2 两种浓度计算方法比较

外标法定量 RSCs 的准确性和可靠性相对较高, 而利用公式 (1) 计算各 RSCs 浓度时, 使用由理论计算得到的 k 值, 可能因仪器参数状态等原因与真实情况产生偏离, 导致浓度计算上的偏差. 因此, 可利用分析标准气体时外标法得到的浓度与公式 (1) 计算值进行线性回归分析, 对理论计算出的 k 值进行校

正,使绝对定量法能更准确地计算出 RSCs 的浓度(表 4)。由表 4 可见,校正 k 值后由观测信号直接计算出的各 RSCs 浓度和外标法得出的观测浓度之间相对偏差均小于 4%。因此,校正 k 后绝对定量法也可对 RSCs 浓度进行准确定量在线测量。

表 3 20、40、60 d 灵敏度变化情况及其相对于 0 d 灵敏度的偏差

Table 3 Changes in sensitivity on days 20, 40, 60 and their relative deviations with that on day 0

RSCs		0 d	20 d	40 d	60 d
H ₂ S	灵敏度($\text{ncps} \cdot \text{ng}^{-1} \cdot \text{m}^3$)	33.4	32.8	32.4	33.7
	与 0 d 相对偏差 / %	0	-1.7	-2.8	1.1
MeSH	灵敏度($\text{ncps} \cdot \text{ng}^{-1} \cdot \text{m}^3$)	26.5	25.4	25.8	25.7
	与 0 d 相对偏差 / %	0	-4.1	-2.5	-3.1
DMS	灵敏度($\text{ncps} \cdot \text{ng}^{-1} \cdot \text{m}^3$)	21.0	20.6	20.4	20.7
	与 0 d 相对偏差 / %	0	-2.3	-3.0	-1.7
DMDS	灵敏度($\text{ncps} \cdot \text{ng}^{-1} \cdot \text{m}^3$)	10.5	10.3	10.4	10.6
	与 0 d 相对偏差 / %	0	-1.8	-1.0	1.5

表 4 k 值校正以及两种方法对实测浓度结果比较

Table 4 Calibration of rate constant k and Comparison of concentrations measured by the two methods

RSCs	H ₂ S	MeSH	DMS	DMDS
初始 k 值	1.57	1.65	2.10	3.65
校正 k 值	1.78	1.95	2.58	2.49
校正 k 值计算浓度 / ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	490±149	118±24	212±37	984±380
外标法观测浓度 / ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	501±155	120±25	215±35	1026±388

2.3 实测 RSCs 浓度水平及变化规律

广州环境空气初步外场观测结果表明,采样期间 4 种 RSCs 总浓度平均为 $1862 \pm 472 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,其中各组分具体浓度水平如图 1 所示,由高到低分别为: H₂S($501 \pm 155 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)、DMDS($1026 \pm 388 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)、DMS($215 \pm 35 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)、MeSH($120 \pm 18 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)。在 2 s 的时间分辨率下,所有化合物实测最低浓度均在检测限 3 倍以上,均呈现出较高的浓度水平。

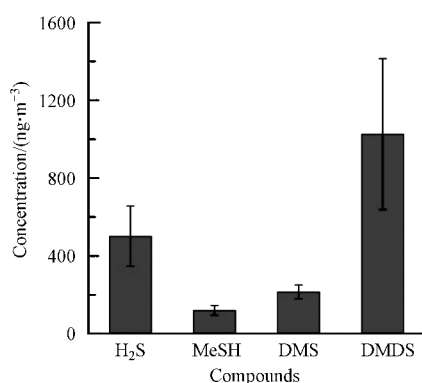


图 1 4 种 RSCs 的平均浓度

Fig.1 Average concentrations of 4 RSCs

本研究采用 PTR-ToF-MS 对 RSCs 进行测量,且关注的均为活性较高的 RSCs,因此浓度水平较其他研究高的一个可能原因即在线仪器在 RSCs 采样过程中减少的损失。DMS 呈现出相对较高的浓度水平,与 Guo 等 2002 年冬季在珠江三角洲观测到的高浓度($988 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)相一致^[15],反映出广州城区内有强烈的 DMS 源存在;相比黄昆等 2013 年 1 月在北京利用在线仪器测得的浓度($20.4 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$)有明显偏高^[28]。相比马奇菊等在青岛崂山观测站观测到 $250\text{—}600 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 的浓度则偏低^[29]。可能的原因在于相比北京等内陆地区,广州和青岛则受海洋释放的 DMS 的影响相对更加明显。其他几种化合物 H₂S、MeSH 以及 DMDS 的浓度数值也表现出相对离线测量较高的水平。这一方面说明了广州地区存在这些化合物的

源,同时也在一定程度上反映出了在线分析可减少活性 RSCs 离线分析因样品保存等因素而造成的实测浓度偏低.

传统离线采样方法时间分辨率低,也难以给出高时间分辨率的连续浓度变化过程.本研究利用 PTR-ToF-MS 得到的 171 h 的高时间分辨率连续变化趋势如图 2 所示, RSCs 的日均变化趋势如图 3 所示. H_2S 、 MeSH 日间活性较高,易发生光氧化反应被消耗.因此白天在大气中浓度水平较低,而夜间容易检测到.本研究中 H_2S 和 MeSH 没有表现出明显的日变化,未观测到牟玉静等观测到昼低夜高的变化趋势^[9].这种差异可能受观测点周边情况影响.可能广州观测点周边在日间存在较强的排放源,或日间高温时一些微生物过程释放量更大,经大气光化学氧化消耗后浓度仍保持较高水平. DMS 的日变化不显著,仅 18:00—21:00 时间段内浓度水平略高.相比黄昆等在北京观测到在 21:00 和 3:00 出现两个峰值的日变化趋势不同^[28],原因可能是黄昆等认为北京大气 DMS 受供暖期燃烧源的影响,而广州地区无供暖,因此日变化趋势有所不同. DMDS 呈现出明显的日变化,在 7:00—21:00 时间段内浓度较高,而夜间则维持在较低浓度水平.这些高时间分辨特征,可为进一步研究其循环演化提供丰富的基础数据,并深入认识 RSCs 大气中的源汇提供重要的启示.

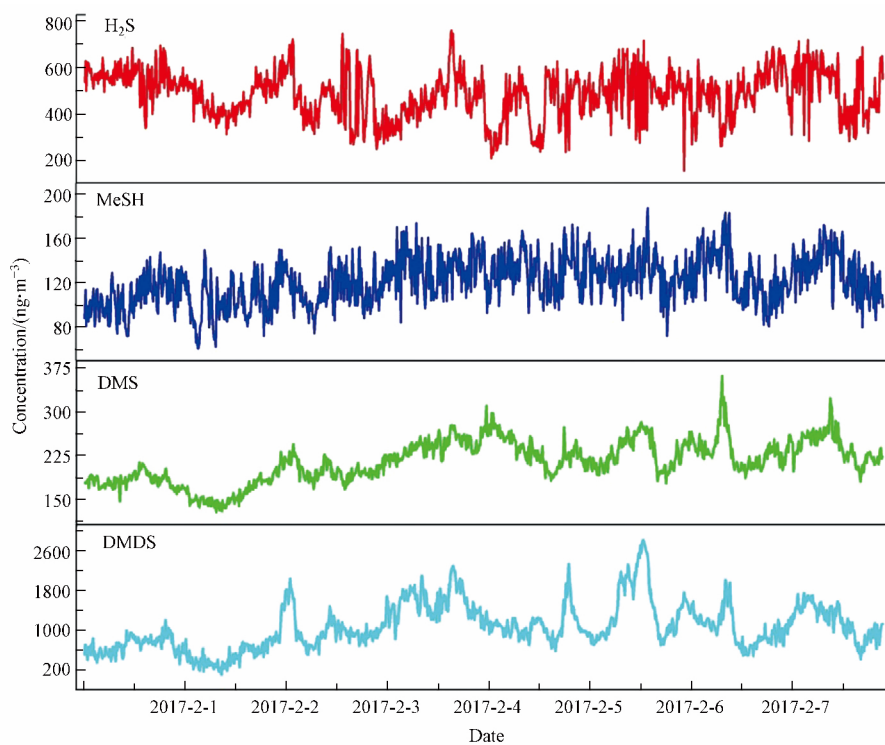


图 2 4 种 RSCs 1 周内高时间分辨率的变化情况

Fig.2 High resolution time series of 4 RSCs in a week

3 结论(Conclusions)

(1) 本研究利用 PTR-ToF-MS 测定环境空气中活性 RSCs.在时间分辨率为 2 s 的情况下,对 4 种 RSCs 的检测限分别为 $25 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (H_2S)、 $26 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (MeSH)、 $22 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (DMS) 以及 $80 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (DMDS) 均低于广州实测大气中最低浓度的 1/3;将时间分辨率调整为 10 min 后,检测限显著低于其他离线测量方法.标准样品 10 次重复分析结果显示,各 RSCs 相对标准偏差均 <3%,与真实浓度相对偏差在 $\pm 5\%$ 以内,具有良好的精密度和准确度.因此, PTR-ToF-MS 可用于环境空气中 RSCs 的高时间分辨在线测量.

(2) 通过 PTR-ToF-MS 测量信号理论计算得到的绝对定量结果与外标法测得结果的比较,对绝对定量理论计算 k 值进行了校正.利用校正后 k 值进行绝对定量结果,与外标法测量结果相对偏差 <4%.

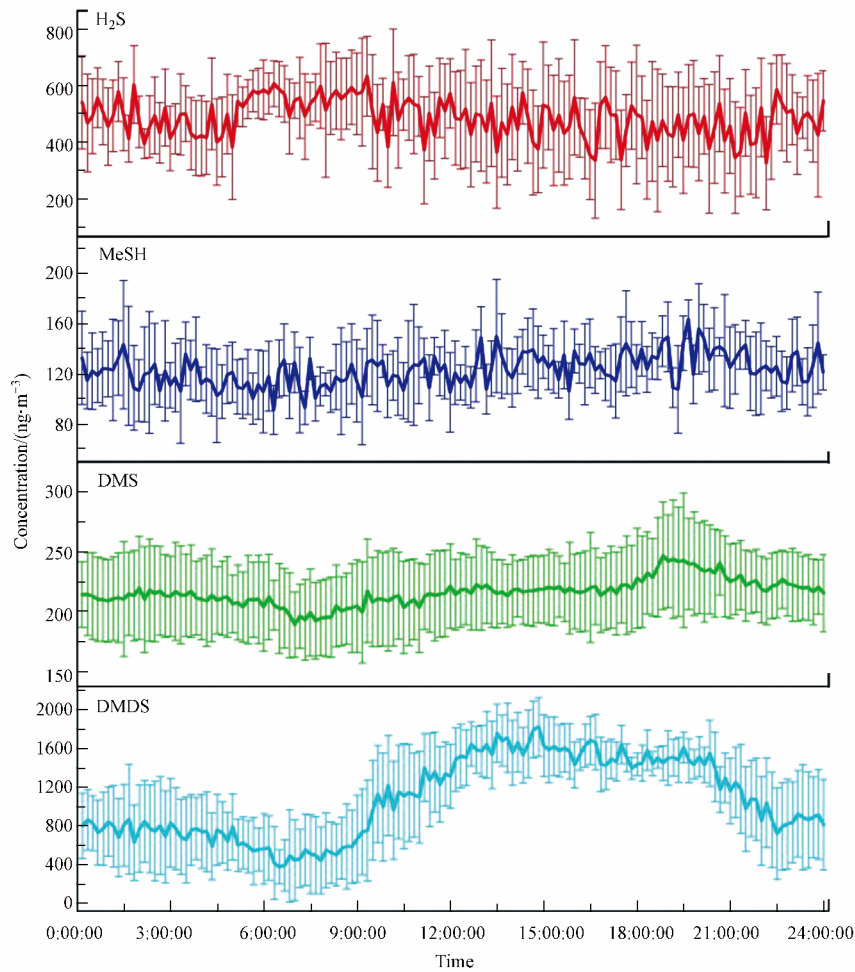


图3 4种RSCs的日均变化趋势

Fig.3 Average diurnal variations of 4 RSCs

(3) 应用 PTR-ToF-MS 对广州实际大气环境中 RSCs 初步进行了为期一周的在线连续观测.测得 H_2S 、DMDS、DMS 和 MeSH 的浓度水平分别为 501 ± 155 、 1026 ± 388 、 215 ± 35 和 $120 \pm 25 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$.RSCs 日变化呈现差异.这些高时间分辨率数据可为深入认识 RSCs 源汇和环境效应提供有力支持.

参考文献(References)

- [1] ANDREA M O and RAEMDONCK H. Dimethyl sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: A global view[J]. Science, 1983, 221(4612): 744-747.
- [2] CLINE J D and BATES T S. Dimethyl sulfide in the Equatorial Pacific Ocean: A natural source of sulfur to the atmosphere[J]. Geophysical Research Letters, 1983, 10(10): 949-952.
- [3] KETTLE A J, KUHN U, VON HOBE M, et al. Global budget of atmospheric carbonyl sulfide: Temporal and spatial variations of the dominant sources and sinks[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2002, 107(D22): ACH 25-21-ACH 25-16.
- [4] ENGEL A, SCHMIDT U. Vertical profile measurements of carbonylsulfide in the stratosphere[J]. Geophysical research letters, 1994, 21(20): 2219-2222.
- [5] JAESCHKE W, CLAUDE H and HERRMANN J. Sources and sinks of atmospheric H_2S [J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 1980, 85(C10): 5639-5644.
- [6] BENTLEY R, CHASTEEN T G. Environmental VOCs—formation and degradation of dimethyl sulfide, methanethiol and related materials[J]. Chemosphere, 2004, 55(3): 291-317.
- [7] CHARLSON R J, LOVELOCK J E, ANDREA M O, et al. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate[J]. Nature, 1987, 326(6114): 655-661.
- [8] GLASS D. A review of the health effects of hydrogen sulphide exposure[J]. The Annals of occupational hygiene, 1990, 34(3): 323-327.
- [9] MU Y, WU H, ZHANG X, et al. Impact of anthropogenic sources on carbonyl sulfide in Beijing City[J]. Journal of Geophysical Research:

- Atmospheres, 2002, 107(D24) : ACH 13-1-ACH 13-7.
- [10] 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.
MU Y J, WU H, SONG W Z, et al. Determination of the reduced sulfur compounds in the air [J]. Environmental Chemistry, 2003, 22(1) : 32-37(in Chinese) .
- [11] MU Y J, WU H, WU P Z, et al. Vertical distributions of COS and CS₂ in Beijing City [J]. Journal of Environmental Sciences, 2004, 16(2) : 226-229.
- [12] 易志刚, 王新明. 预浓缩/色谱-质谱测量大气中挥发性有机硫化物[J]. 分析测试学报, 2006, z(1) : 124-126.
YI Z G, WANG X M. Determination of volatile organic sulfur compounds in the atmosphere by a preconcentrator/GC-MS [J]. Journal of Instrument Analysis, 2006, z(1) : 124-126(in Chinese) .
- [13] 吴婷, 易志刚, 王新明. 吹扫捕集-GC-MS-SIM 法测定水中挥发性硫化物[J]. 分析实验室, 2007, 26(4) : 54-57.
WU T, YI Z G, WANG X M. Determination of volatile sulfur compounds in water by purge and trap preconcentration and gas chromatography-mass spectrometry in SMI mode [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26(4) : 54-57(in Chinese) .
- [14] SHENG Y, CHEN F, YU Y, et al. Emission of volatile organic sulfur compounds from a heavily polluted river in Guangzhou, South China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 143(1) : 121-130.
- [15] GUO H, SIMPSON I, DING A, 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(31) : 3805-3813.
- [16] BASHKOVA S, BAGREEV A and BANDOSZ T J. Adsorption/oxidation of CH₃SH on activated carbons containing nitrogen [J]. Langmuir, 2003, 19(15) : 6115-6121.
- [17] ANDERSEN K B, HANSEN M J and FEILBERG A. Minimisation of artefact formation of dimethyl disulphide during sampling and analysis of methanethiol in air using solid sorbent materials [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1245(Supplement C) : 24-31.
- [18] LINDINGER W, HANSEL A and JORDAN A. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research [J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1998, 173(3) : 191-241.
- [19] YUAN B, KOSS A R, WARNEKE C, et al. Proton-transfer-reaction mass spectrometry: Applications in atmospheric sciences [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(21) : 13187-13229.
- [20] CAPPELLIN L, KARL T, PROBST M, et al. On quantitative determination of volatile organic compound concentrations using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(4) : 2283-2290.
- [21] YI Z G, WANG X M, SHENG G Y, et al. Exchange of carbonyl sulfide (OCS) and dimethyl sulfide (DMS) between rice paddy fields and the atmosphere in subtropical China [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2008, 123(1) : 116-124.
- [22] WU T, WANG X M, LI D, et al. Emission of volatile organic sulfur compounds (VOSCs) during aerobic decomposition of food wastes [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(39) : 5065-5071.
- [23] KABIR E and KIM KH. Use of solid phase microextraction (SPME) in the analysis of the reduced sulfur compounds (RSC) and its experimental limitations [J]. Microchemical Journal, 2012, 103(Supplement C) : 42-48.
- [24] SON YS, LEE G, KIM JC, et al. Development of a pretreatment system for the analysis of atmospheric reduced sulfur compounds [J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(21) : 10134-10141.
- [25] SUSAYA J, KIM K-H, PHAN N-T, et al. Assessment of reduced sulfur compounds in ambient air as malodor components in an urban area [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(20) : 3381-3390.
- [26] PERRAUD V, MEINARDI S, BLAKE D, et al. Challenges associated with the sampling and analysis of organosulfur compounds in air using real-time PTR-ToF-MS and off-line GC-FID [J]. Atmospheric Measurement Techniques Discussions, 2015, 8: 13157-13197.
- [27] TANIMOTO H, KAMEYAMA S, IWATA T, et al. Measurement of air-sea exchange of dimethyl sulfide and acetone by PTR-MS coupled with gradient flux technique [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(1) : 526-533.
- [28] 黄昆, 曾立民, 于雪娜, 等. 大气中二甲基硫在线监测技术研发 [J]. 环境化学, 2013, 32(11) : 2162-2169.
HUANG K, ZENG L M, YU X N, et al. Online monitoring technique for dimethyl Sulfide in the atmosphere [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(11) : 2162-2169(in Chinese) .
- [29] 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, 23(1) : 20-24.
MA Q, HU M, TIAN X D, et al. Dimethylsulfide emission in Qingdao near-shore waters and atmosphere dimethylsulfide concentration variation [J]. Environmental Science, 2004, 23(1) : 20-24(in Chinese) .