

孟洁, 翟增秀, 刘英会, 等. 气袋采样法对还原硫化物测定的影响因素分析及机理研究[J]. 岩矿测试, 2019, 38(2): 179 - 185.  
MENG Jie, ZHAI Zeng - xiu, LIU Ying - hui, et al. Influence Factors and Mechanism Study on Bag Sampling Method for Determination of Reduced Sulfide Compound by Gas Chromatography - Mass Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(2): 179 - 185.  
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201804010034】

## 气袋采样法对还原硫化物测定的影响因素分析及机理研究

孟洁<sup>1,2</sup>, 翟增秀<sup>1,2</sup>, 刘英会<sup>2</sup>, 张君<sup>2</sup>, 韩萌<sup>1\*</sup>

(1. 天津市环境保护科学研究院, 国家环境保护恶臭污染控制重点实验室, 天津 300191;  
2. 天津迪兰奥特环保科技开发有限公司, 天津 300191)

**摘要:** 还原硫化物是一 Z 类典型的恶臭物质,其特点是活性高、不易储存,因此适宜的储存条件对还原硫化物的准确测定具有重要意义。本文使用气相色谱-质谱联用技术,从气袋材质、还原硫化物初始浓度、还原硫化物性质和储存时间四个因素探究袋采样法储存还原硫化物过程的损失情况。以 Tedlar<sup>®</sup> PVF 和 Teflon<sup>®</sup> FEP 为目标采样袋,使用 5 个初始浓度(0.001、0.010、0.100、1.000 和 10.000 μg/mL)的混合还原硫化物,选择 0、2、6、12、24、48 以及 72h 的储存时间,以响应因子和相对回收率作为评价因子,并使用配对 *t* 检验法和吸附动力学,研究影响储存效果的主要因素、物质损失机理以及两种采样袋的储存能力。结果表明,储存时间越长、物质初始浓度越高,物质活性越强,损失情况越严重;在环境温度达到 60℃ 时, Tedlar<sup>®</sup> PVF 的基质背景较 Teflon<sup>®</sup> FEP 更复杂;相同条件下,还原硫化物在 Teflon<sup>®</sup> FEP 储存过程中损失更严重。依据研究结果建议:①样品采集后避光保存;②低浓度含硫样品的测定在采样后 8h 内完成,高浓度含硫样品的测定在 2h 内完成;③若待测样品气体温度较高,优先选择 Teflon<sup>®</sup> FEP 采样袋,气体温度较低条件下选择 Tedlar<sup>®</sup> PVF 采样袋,可最大限度保持样品的原始状态。本研究成果有利于确保还原硫化物样品的储存稳定性,最大限度还原恶臭污染现场情况,为恶臭污染的分析测试以及后续的恶臭污染控制与治理提供技术支持。

**关键词:** 还原硫化物; 袋采样法; 储存条件; 气相色谱-质谱法

**要点:**

- (1) 研究了物质性质及初始浓度、储存时间和气袋材质对储存硫化物的影响。
- (2) 揭示了采样袋与还原硫化物的相互作用机理。
- (3) 提出了含有还原硫化物样品气体的储存条件和最佳检测时间建议。

**中图分类号:** O657.63; O613.51      **文献标识码:** A

还原硫化物(Reduced Sulfide Compound, RSC)广泛存在于海洋、沼泽等自然源和工业场所、垃圾填埋场等人为源,同时也是一些食物的原材料,例如奶酪和啤酒等<sup>[1]</sup>,是引起恶臭投诉的主要元凶之一。还原硫化物具有气味品质难以接受、嗅觉阈值低等特点,通常环境浓度在 ppbv 水平<sup>[2]</sup>,一些硫化物的环境浓度达到一定水平后,会对人类健康造成极大的伤害<sup>[3]</sup>。为了测定环境中的还原硫化物,国内外

已经开发了许多分析检测技术,常见的检测技术有气相色谱-火焰光度检测器法(GC-FPD)<sup>[4-5]</sup>、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)<sup>[6]</sup>等。然而,还原硫化物具有高反应活性的特点,除了需要准确的测定方法还需考虑在采集和运输过程中的样品损失情况<sup>[7]</sup>。目前常用的还原硫化物采集设备有苏玛罐和采样袋两种<sup>[8]</sup>,其中硅烷化的苏玛罐储存气体稳定,相对回收率可达 80% 以上<sup>[9]</sup>,但苏玛罐体积较

收稿日期: 2018-04-01; 修回日期: 2018-11-17; 接受日期: 2019-01-04

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0700603-003); 国家自然科学基金面上项目(21577096)

作者简介: 孟洁,工程师,主要从事环境中痕量物质的分析检测方法开发。E-mail: sabrina\_meng@126.com。

通信作者: 韩萌,高级工程师,主要从事恶臭物质分析和在线监测方法研究。E-mail: nkselina@sina.com。

大,进行大量样品采集时携带不方便。采样袋具有轻便、密封效果好、体积小和现场易于操作的特点,常用的采样袋材质包括聚氟乙烯(Tedlar® PVF)、聚四氟乙烯(Teflon® PTFE)、镀铝聚乙烯和聚酯等<sup>[10]</sup>。然而,采样袋的材质不同导致储存能力差异较大,容易引起不同程度的样品损失或变质从而影响测试结果。

目前,气袋采样法储存硫化物的稳定性研究已经受到广泛关注。Mochalski等<sup>[11]</sup>探究了6种气态硫化物在5种材质采样袋中的储存情况,调查了采样袋本底、光干扰和储存时间对物质损失情况的影响,结果表明在本底消除、避光以及储存时间6~8h条件下,Tedlar采样袋的储存效果最佳。Jo等<sup>[12]</sup>研究6种气态硫化物在2种材质采样袋中的储存情况,结果表明样品气体的物质种类及其初始浓度、采样袋材质对储存能力均有影响。虽然国内外对采样袋储存硫化物等挥发性有机物<sup>[13]</sup>的研究较多,但针对采样袋内壁材质和物质之间的作用机理考察较少,不能从根本上解释样品的损失和变质原因。为此,本文以4种还原性硫化物为目标物,包括硫化氢(H<sub>2</sub>S)、甲硫醇(CH<sub>3</sub>SH)、甲硫醚(DMS)和二甲二硫醚(DMDS),选取当前应用最广泛的Tedlar® PVF和Teflon® FEP采样袋为研究对象,使用响应因子和相对回收率<sup>[14]</sup>评价72h内还原硫化物在采样袋内的变化情况。通过讨论采样袋基质背景、材质种类、物质种类、初始浓度和储存时间以及吸附动力学分析,探究导致高活性还原硫化物损失和变质的原因,并提出含硫样品气体的最佳储存条件,为环境中还原硫化物的分析测试工作以及后续的恶臭污染控制与治理提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 样品测试

样品气体经过三级冷阱预浓缩系统浓缩,脱除水蒸气、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>后,用GC-MS进行分析测定。三级冷阱预浓缩仪型号为Entech 7100(美国ENTECH公司),一级捕集阱温度-150℃,预热和分析温度20℃,烘烤温度130℃,烘烤时间5min;二级捕集阱温度-20℃,分析温度150℃,烘烤温度150℃,烘烤时间35min;三级捕集阱温度-180℃,进样时间3min,烘烤时间2min,烘烤温度150℃。

GC-MS的型号为Agilent 7890A-5975C(美国Agilent公司),测试条件:气相色谱柱DB-5MS(60m×0.32mm×1.0μm);高纯氮气(纯度大于

99.999%);载气流速1.5mL/min;程序升温35℃保留5min,以5℃/min的速度升温至150℃,再以15℃/min的速度升温至220℃,保留7min;进样口温度100℃;离子源温度230℃;四极杆温度280℃;扫描范围15~300amu;扫描周期0.2s/san;全扫描和选择离子扫描模式。样品定性通过各物质的保留时间和谱库中的标准质谱图检索来进行,定量使用内标法。

### 1.2 Tedlar® PVF和Teflon® FEP采样袋本底测试

选取2L的Tedlar® PVF采样袋(大连德霖气体包装有限公司)和2L的Teflon® FEP采样袋(大连海德科技有限公司)探究袋子的本底。使用高纯氮气清洗采样袋5次,并使用水循环真空泵(天津迪兰奥特环保科技开发有限公司)抽真空;向两个采样袋分别充入1L高纯氮气,放置于恒温60℃的干燥箱(天津市天宇实验仪器有限公司)2h;取出、避光放置至室温后使用GC-MS测定采样袋内物质种类及含量<sup>[11]</sup>。

### 1.3 标准气体准备

为了探究还原硫化物初始浓度对物质损失的影响,使用20μg/mL混合硫化物标准气体(大连大特气体有限公司),包括H<sub>2</sub>S、CH<sub>3</sub>SH、DMS和DMDS,以及99.999%高纯氮气(空气化工产品有限公司),利用动态稀释仪Entech 4600(美国ENTECH公司)按一定比例稀释5个浓度梯度,包括0.001、0.010、0.100、1.000和10.000μg/mL;将稀释后的样品气体分别置于Tedlar® PVF和Teflon® FEP采样袋内并避光保存备用。

### 1.4 采样袋储存还原硫化物的影响因素评价方法

为保证采样袋内无物质残留,使用高纯氮气清洗多次,并使用GC-MS测定检验,直至确保采样袋内残留本底对还原硫化物测定无影响。将体积为2L、5个浓度的混合硫化物气体分别置于Tedlar® PVF和Teflon® FEP采样袋内,放置0、2、6、12、24、48和72h,使用GC-MS测定采样袋中混合硫化物的损失情况并计算相对回收率,其中响应因子(RF)是评价损失情况的主要参数<sup>[8]</sup>,是响应峰面积与物质质量的比值,如公式(1)所示,其中 $m$ 物质质量,单位ng, $A$ 物质响应峰面积;相对回收率(RR)按照公式(2)计算<sup>[12]</sup>。

$$RF = \frac{A}{m} \quad (1)$$

$$RR = \frac{RF_{72h}}{RF_{0h}} \quad (2)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 采样袋的基质背景研究

为探究采样袋的本底情况,60℃条件下对采样袋加热2h,两种采样袋内均有少量挥发性有机物析出,主要包括酯类、卤代烃、醇酮类和烃类,不同物质种类浓度对比如图1A所示。其中,醇酮类含量最高,主要贡献物质为2-丁酮,在Tedlar® PVF和Teflon® FEP采样袋中分别含有0.1829和0.0745 mg/m<sup>3</sup>;酯类主要的贡献物质为乙酸乙酯,分别含有0.1695和0.0277 mg/m<sup>3</sup>;从挥发性有机物总量分析,Tedlar® PVF采样袋中含量约为Teflon® FEP的3倍,具体数值列于表1。结果表明,Teflon® FEP的基质稳定性高于Tedlar® PVF,但在较高温度的条件下,两种采样袋均释放少量挥发性物质,因此在使用过程中需要考虑基质本底浓度。为了在实验过程中避免基质的干扰,将样品袋使用高纯氮气清洗5次,利用GC-MS检测确保采样袋内残留物质不会干扰还原硫化物的测定,清洗前后情况如图1B所示。

表1 两种采样袋内本底物质及浓度

Table 1 Sample bags substrate compound and concentration

| 物质名称     | 浓度(mg/m <sup>3</sup> ) |             | 物质名称      | 浓度(mg/m <sup>3</sup> ) |             |
|----------|------------------------|-------------|-----------|------------------------|-------------|
|          | Tedlar® PVF            | Teflon® FEP |           | Tedlar® PVF            | Teflon® FEP |
| 乙酸乙酯     | 0.1695                 | 0.0277      | 丙烯        | 0.0025                 | n. d.       |
| 乙酸异丙酯    | 0.0221                 | n. d.       | 丙烷        | 0.0028                 | n. d.       |
| 乙酸正丙酯    | 0.0168                 | n. d.       | 苯         | 0.0029                 | 0.0025      |
| 乙酸正丁酯    | 0.0311                 | 0.0316      | 甲苯        | 0.0156                 | 0.0051      |
| 氯甲烷      | 0.0019                 | n. d.       | 乙苯        | 0.0017                 | 0.0008      |
| 三氯氟甲烷    | 0.0046                 | 0.0046      | 间二甲苯      | 0.0060                 | 0.0048      |
| 氯仿       | 0.0035                 | 0.0027      | 对二甲苯      | 0.0046                 | 0.0039      |
| 1,2-二氯乙烷 | 0.0049                 | 0.0040      | 苯乙烯       | 0.0042                 | 0.0034      |
| 乙醇       | 0.1210                 | 0.0188      | 邻二甲苯      | 0.0042                 | 0.0039      |
| 丙酮       | 0.0212                 | 0.0114      | 1,2,4-三甲苯 | 0.0047                 | 0.0047      |
| 2-丁酮     | 0.1829                 | 0.0745      | 对二乙苯      | 0.0004                 | n. d.       |
| 总挥发性有机物  | 1.2594                 | 0.4096      | 苯酚*       | 0.0012                 | 0.0008      |

注:“\*”表示以甲苯计的半定量结果;n. d.表示未检出。

### 2.2 储存时间和物质浓度对还原硫化物的损失情况

Tedlar® PVF和Teflon® FEP采样袋储存不同浓度的还原硫化物0、2、6、12、24、48和72h,RF值变化趋势如图2所示,RF值均随时间的增加而减少。结果表明,还原硫化物在两种材质采样袋内储存过程中均有一定程度的损失且损失程度相当,超过8h后损失率均超过10%。随初始浓度增加,5个浓度

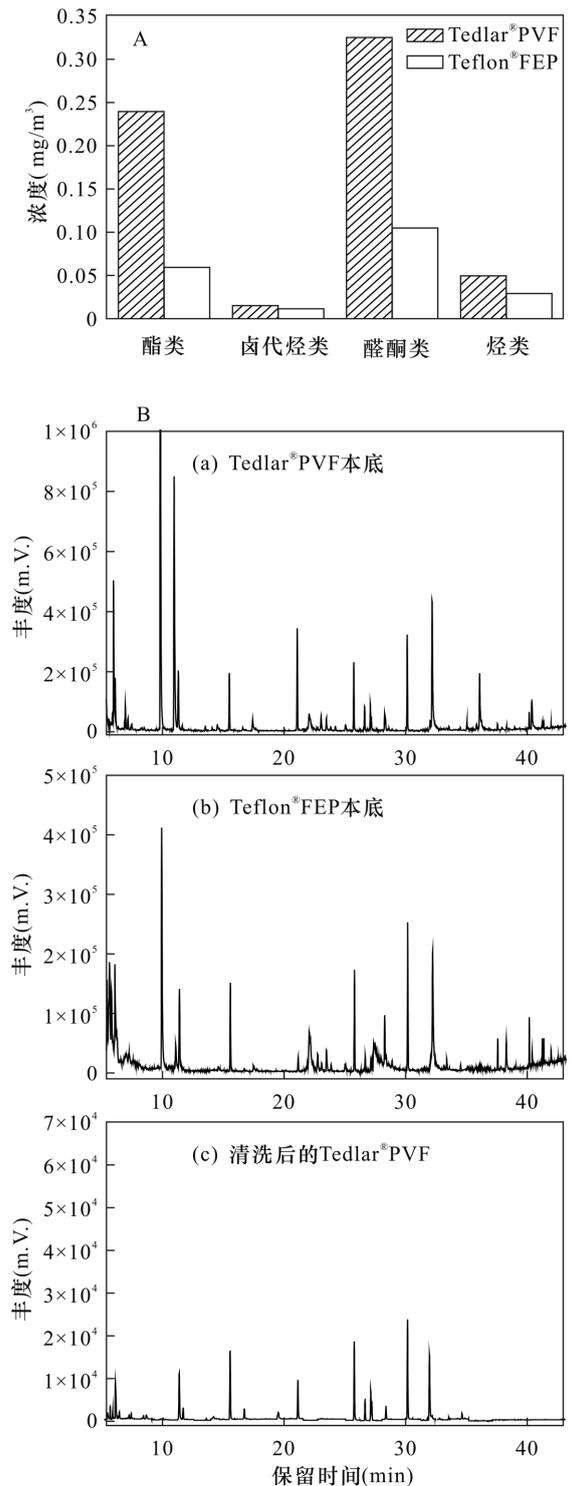


图1 采样袋本底的物质种类及含量(A)和采样袋清洗前后的色谱图(B)

Fig. 1 Substances of the background of Tedlar® PVF and Teflon® FEP in types and content (A) and chromatograms (B) for the background of (a) Tedlar® PVF and (b) Teflon® FEP and (c) after cleaning for Tedlar® PVF

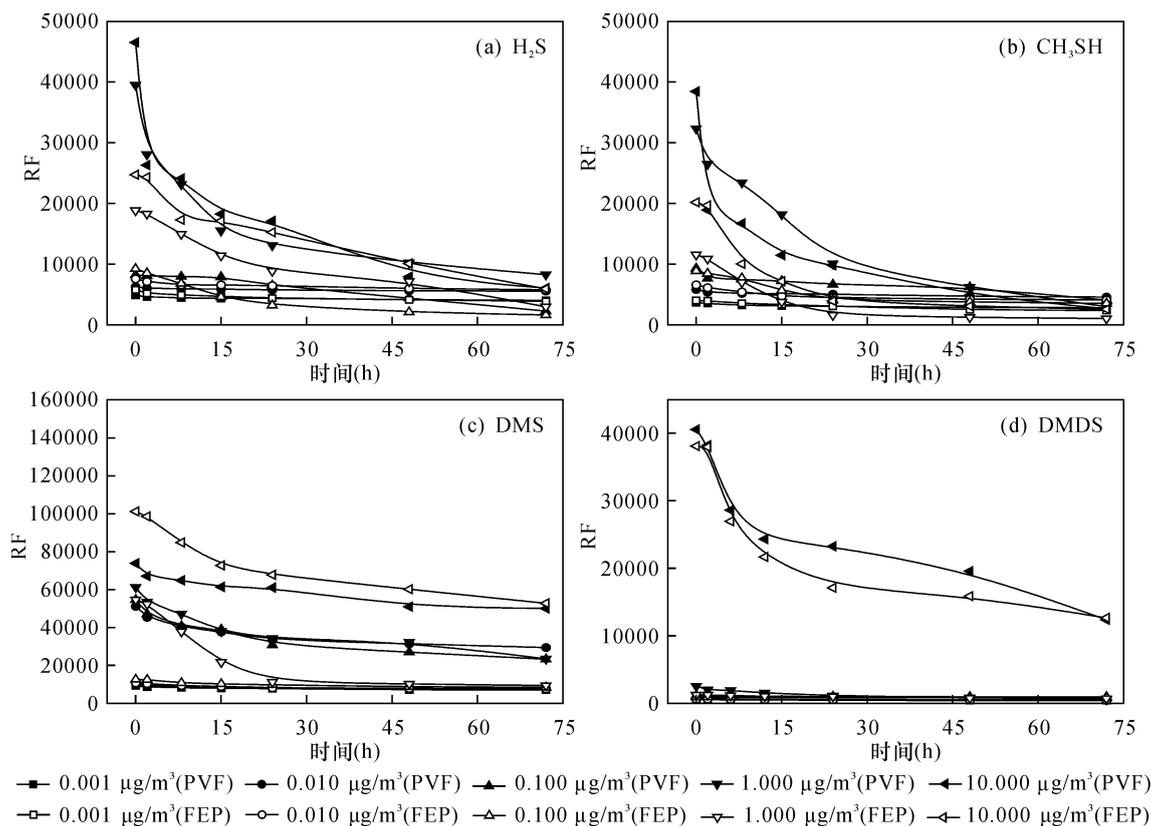


图2 不同浓度 H<sub>2</sub>S(a)、CH<sub>3</sub>SH(b)、DMS(c)和 DMDS(d)在 Tedlar® PVF 和 Teflon® FEP 储存过程中 RF 值的变化情况

Fig.2 Changes in response factor (RF) values of (a)H<sub>2</sub>S, (b)CH<sub>3</sub>SH, (c)DMS, and (d)DMDS as a function of time in Tedlar® PVF and Teflon® FEP

的还原硫化物平均损失率分别为 22.64%、26.55%、50.81%、77.57%、70.50% (Tedlar® PVF) 和 30.55%、30.20%、47.72%、75.74%、69.55% (Teflon® FEP), 其中高浓度的平均损失率均在 50% 以上。对于 Tedlar® PVF 采样袋, 5 种浓度下还原硫化物的平均损失率分别为 53.19% (H<sub>2</sub>S)、57.09% (CH<sub>3</sub>SH)、43.40% (DMS) 和 44.78% (DMDS); 对于 Teflon® FEP 采样袋, 平均损失率分别为 59.83% (H<sub>2</sub>S)、63.91% (CH<sub>3</sub>SH)、44.21% (DMS) 和 35.06% (DMDS), H<sub>2</sub>S 和 CH<sub>3</sub>SH 在两种类型材质采样袋的损失率均大于 DMS 和 DMDS。因此, 储存稳定性不仅与物质的浓度有关, 还与物质的性质有密切联系, 即物质浓度越高、活性越强, 储存稳定性越差。

### 2.3 还原硫化物在不同材质采样袋内的相对回收率比较

采样袋对还原硫化物的相对回收率如表 2 所示。为了说明采样袋材质相对回收率的差异性, 使用配对 *t* 检验法评价两组 RR 值之间的差异是否与物质的性质有关<sup>[15]</sup>。使用 EXCEL 软件的 *F* 检验法确定两组数据的精密度, 得到 *F* = 0.64, 小于

*F*<sub>表</sub>(9.28), 表明两组数据的精密度无明显差异; 使用 EXCEL 软件的 TTEST 和 TINV 函数<sup>[16]</sup> 计算 *P* 值和 *t* 值 (置信度 95%); 若 *P* > 0.05、*t* < *t*<sub>0.05,4</sub> (2.78)<sup>[17]</sup>, 说明两组平均值差别不存在统计学意义; 若 *P* < 0.05、*t* > *t*<sub>0.05,4</sub>, 说明存在统计学差异。还原硫化物的 *P* 值和 *t* 值如表 2 所示。结果表明, 使用两种采样袋储存 H<sub>2</sub>S、CH<sub>3</sub>SH、DMS 和 DMDS 均不存在统计学差异, 因此采样袋储存样品的可靠性主要与物质本身性质有关。

### 2.4 采样袋材质对还原硫化物的吸附动力学研究

根据吸附原理, 若物质损失率超过 50% 则不符合 Langmuir 吸收方程, 需要从反应动力学的角度解释损失情况<sup>[18]</sup>。物质和采样袋内表面材质的物理或化学作用主要包括吸附、渗透、物理泄漏和化学反应, 而采样袋储存过程中物质的损失情况主要来源于物质与材料之间的吸附作用<sup>[19]</sup>。在不考虑氧化剂和光照的情况下, 气体物质针对内壁表面的损失曲线遵循一阶动力学原理<sup>[20]</sup>。使用以下公式(3)和(4)计算在不同浓度水平下还原硫化物的一阶损失速率和半衰期, 如表 3 所示。

表 2 不同浓度还原硫化物在 Tedlar® PVF 和 Teflon® FEP 采样袋储存 72h 后的相对回收率及平均值和标准偏差、*P* 值和 *t* 值  
Table 2 Relative recovery, mean, standard deviation, *P* value and *t* value for each individual RSC in Tedlar® PVF and Teflon® FEP

| 还原硫化物浓度<br>( $\mu\text{g/mL}$ ) | $\text{H}_2\text{S}$ 回收率 (%) |             | $\text{CH}_3\text{SH}$ 回收率 (%) |             | DMS 回收率 (%) |             | DMDS 回收率 (%) |             |
|---------------------------------|------------------------------|-------------|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
|                                 | Tedlar® PVF                  | Teflon® FEP | Tedlar® PVF                    | Teflon® FEP | Tedlar® PVF | Teflon® FEP | Tedlar® PVF  | Teflon® FEP |
| 0.001                           | 82.88                        | 67.03       | 76.75                          | 57.76       | 76.51       | 72.41       | 73.31        | 80.59       |
| 0.010                           | 89.40                        | 76.35       | 78.24                          | 62.11       | 57.66       | 70.82       | 68.50        | 69.91       |
| 0.100                           | 27.78                        | 17.62       | 43.62                          | 39.64       | 42.72       | 66.34       | 82.64        | 85.50       |
| 1.000                           | 21.01                        | 15.78       | 9.15                           | 8.54        | 38.37       | 17.24       | 21.21        | 55.51       |
| 10.000                          | 13.00                        | 24.06       | 6.80                           | 12.42       | 67.75       | 52.15       | 30.43        | 33.17       |
| 平均值 (%)                         | 46.81                        | 40.17       | 42.91                          | 36.09       | 56.60       | 55.79       | 55.22        | 64.94       |
| 标准偏差 (%)                        | 36.35                        | 29.13       | 34.78                          | 24.89       | 16.18       | 22.98       | 27.51        | 21.16       |
| <i>P</i> 值                      | 0.2353                       |             | 0.2181                         |             | 0.9282      |             | 0.1932       |             |
| <i>t</i> 值                      | 1.40                         |             | 1.46                           |             | 0.10        |             | 1.56         |             |

表 3 采样袋内壁吸附不同浓度还原硫化物的一阶动力学常数和半衰期

Table 3 Summary of the first - order loss coefficient and half - life time for each individual RSC in varying concentration levels

| 还原硫化物                  | 采样袋材质       | 浓度<br>( $\text{mg/m}^3$ ) | $k_1$ ( $\text{h}^{-1}$ ) | $t_{1/2}$ (h) | 还原硫化物 | 采样袋材质       | 浓度<br>( $\text{mg/m}^3$ ) | $k_1$ ( $\text{h}^{-1}$ ) | $t_{1/2}$ (h) |
|------------------------|-------------|---------------------------|---------------------------|---------------|-------|-------------|---------------------------|---------------------------|---------------|
| $\text{H}_2\text{S}$   | Tedlar® PVF | 0.001                     | 0.0069                    | 100.46        | DMS   | Tedlar® PVF | 0.001                     | 0.0086                    | 80.60         |
|                        |             | 0.010                     | 0.0069                    | 100.46        |       |             | 0.010                     | 0.0089                    | 77.88         |
|                        |             | 0.100                     | 0.0117                    | 59.24         |       |             | 0.100                     | 0.0116                    | 59.75         |
|                        |             | 1.000                     | 0.0122                    | 56.82         |       |             | 1.000                     | 0.0122                    | 56.82         |
|                        |             | 10.000                    | 0.0139                    | 49.87         |       |             | 10.000                    | 0.0195                    | 35.55         |
|                        | Teflon® FEP | 0.001                     | 0.008                     | 86.64         |       | Teflon® FEP | 0.001                     | 0.0093                    | 74.53         |
|                        |             | 0.010                     | 0.0078                    | 88.87         |       |             | 0.010                     | 0.0113                    | 61.34         |
|                        |             | 0.100                     | 0.0211                    | 62.45         |       |             | 0.100                     | 0.0162                    | 42.79         |
|                        |             | 1.000                     | 0.0249                    | 27.84         |       |             | 1.000                     | 0.0222                    | 31.22         |
|                        |             | 10.000                    | 0.0235                    | 29.50         |       |             | 10.000                    | 0.0159                    | 43.59         |
| $\text{CH}_3\text{SH}$ | Tedlar® PVF | 0.001                     | 0.0095                    | 72.96         | DMDS  | Tedlar® PVF | 0.001                     | 0.0043                    | 161.20        |
|                        |             | 0.010                     | 0.0069                    | 100.46        |       |             | 0.010                     | 0.0097                    | 71.46         |
|                        |             | 0.100                     | 0.0104                    | 66.65         |       |             | 0.100                     | 0.0129                    | 53.73         |
|                        |             | 1.000                     | 0.0227                    | 30.54         |       |             | 1.000                     | 0.0161                    | 43.05         |
|                        |             | 10.000                    | 0.0158                    | 43.87         |       |             | 10.000                    | 0.0163                    | 42.52         |
|                        | Teflon® FEP | 0.001                     | 0.0184                    | 37.67         |       | Teflon® FEP | 0.001                     | 0.0125                    | 55.45         |
|                        |             | 0.010                     | 0.0097                    | 71.46         |       |             | 0.010                     | 0.0228                    | 30.40         |
|                        |             | 0.100                     | 0.0179                    | 38.72         |       |             | 0.100                     | 0.0145                    | 47.08         |
|                        |             | 1.000                     | 0.0253                    | 27.40         |       |             | 1.000                     | 0.0299                    | 23.18         |
|                        |             | 10.000                    | 0.0243                    | 28.52         |       |             | 10.000                    | 0.0249                    | 27.84         |

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \quad (3)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (4)$$

式中: $a$ 为0h的RF值; $x$ 为72h的RF值; $k_1$ 为一阶损失率; $t_{1/2}$ 为半衰期。

结果表明,随物质浓度增大,两类采样袋内的还原硫化物损失速度越快、半衰期越短。对于 Tedlar® PVF 采样袋,高浓度和低浓度还原硫化物的损失半衰期分别为 30.54 ~ 56.82h 和 53.73 ~ 161.20h。对于 Teflon® FEP 采样袋,高浓度和低浓度还原硫化物的

损失半衰期分别为 23.18 ~ 43.59h 和 30.40 ~ 88.87 h。与 Tedlar® PVF 相比,Teflon® FEP 采样袋材料与还原硫化物的吸附作用更强,物质更容易损失。

### 3 结论

本研究以 Tedlar® PVF 和 Teflon® FEP 采样袋为研究对象,从采样袋的本底情况、储存时间和硫化物的性质及初始浓度四个方面系统研究了气袋采样法储存还原硫化物的影响因素,并使用配对 *t* 检验法和动力学原理探究还原硫化物储存过程的损失机

理。研究表明,Teflon<sup>®</sup> FEP 采样袋的热稳定性更好,但与还原硫化物的吸附作用更强,物质损失率更高;物质初始浓度、物质活性和储存时间是影响储存稳定性的主控因素。本文从采样袋清洗次数、样品储存条件以及不同温度条件下采样袋材质的选择三个方面提出建议,最大程度地保持了含有还原硫化物样品的原始状态,确保分析结果的可靠性。

#### 4 参考文献

- [1] Almomani F A, Bhosale R R, Kumar A, et al. Removal of volatile sulfur compounds by solar advanced oxidation technologies and bioprocesses [J]. *Solar Energy*, 2016, 135: 348 – 358.
- [2] Nagata Y. Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method [R]. *Odor Measurement Review*, Ministry of Environment (MOE), Japan, 2003: 118 – 127.
- [3] Li Q, Lancaster Jr J R. Chemical foundations of hydrogen sulfide biology [J]. *Nitric Oxide*, 2013, 35: 21 – 34.
- [4] 沈秀娥, 常森, 刘保献, 等. 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.
- Shen X E, Chang M, Liu B X, et al. Determination of trace sulfur compounds in environmental air by GC/FPD coupled the air preconcentrations [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2015, 31(6): 103 – 108.
- [5] 孟天竹, 张金波, 蔡祖聪. 气相色谱法测定土壤中挥发性硫化物 [J]. *环境监测管理与技术*, 2016, 28(1): 46 – 49.
- Meng T Z, Zhang J B, Cai Z C. Determination of sulfur gases emitted from soils by gas chromatography with sulfur chemiluminescence detector [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2016, 28(1): 46 – 49.
- [6] Borrás E, Tortajada – Genaro L A, Muñoz A. Determination of reduced sulfur compounds in air samples for the monitoring of malodor caused by landfills [J]. *Talanta*, 2016, 148: 472 – 477.
- [7] Sulyok M, Haberhauer – Troyer C, Rosenberg E. Observation of sorptive losses of volatile sulfur compounds during natural gas sampling [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 946(1 – 2): 301 – 305.
- [8] Trabue S, Scoggin K, Mitloehner F, et al. Field sampling method for quantifying volatile sulfur compounds from animal feeding operations [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(14): 3332 – 3341.
- [9] 施玉格, 李刚. 气相色谱质谱法测定环境空气中恶臭硫化物成分 [J]. *干旱环境监测*, 2014, 28(4): 174 – 177.
- Shi Y G, Li G. Analysis of the stench sulfide components in the environmental air by GC/MS [J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2014, 28(4): 174 – 177.
- [10] Parker D B, Perschbacher – Buser Z L, Andy C N, et al. Recovery of agricultural odors and odorous compounds from polyvinyl fluoride film bags [J]. *Sensors*, 2010, 10(9): 8536 – 8552.
- [11] Mochalski P, Wzorek B, Śliwka I, et al. Suitability of different polymer bags for storage of volatile sulphur compounds relevant to breath analysis [J]. *Journal of Chromatography B*, 2009, 877(3): 189 – 196.
- [12] Jo S H, Kim K H, Shon Z H, et al. Identification of control parameters for the sulfur gas storability with bag sampling methods [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 738: 51 – 58.
- [13] Kim Y H, Kim K H, Jo S H, et al. Comparison of storage stability of odorous VOCs in polyester aluminum and polyvinyl fluoride Tedlar<sup>®</sup> bags [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 712: 162 – 167.
- [14] Ahn J H, Deep A, Kim K H. The storage stability of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in polyester aluminum bags [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 14: 430 – 434.
- [15] 董秀玥. 配对  $t$  检验与成组  $t$  检验优选方法研究 [J]. *数理医药学杂志*, 2010, 23(1): 11 – 14.
- Dong X Y. Study on the optimal method of paired  $t$  test and group  $t$  test [J]. *Journal of Mathematical Medicine*, 2010, 23(1): 11 – 14.
- [16] Sulyok M, Haberhauer – Troyer C, Rosenberg E. Investigation of the stability of selected volatile sulfur compounds in different sampling containers [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 917(1 – 2): 367 – 374.
- [17] 武汉大学. 分析化学(第四版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- Wuhan University. *Analytical Chemistry (4th Edition)* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2000.
- [18] Foo K Y, Hameed B H. Insights into modeling of adsorption isotherm systems [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1): 2 – 10.
- [19] Andino J M, Bulter J W. A study of stability of method – fueled vehicle emission in tedlar bags [J]. *Environment Science Technology*, 1991, 25(9): 1644 – 1649.
- [20] Behera S N, Sharma M. Degradation of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> leading to formation of secondary inorganic aerosols: An environmental chamber study [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(24): 4015 – 4024.

# Influence Factors and Mechanism Study on Bag Sampling Method for Determination of Reduced Sulfide Compound by Gas Chromatography – Mass Spectrometry

MENG Jie<sup>1,2</sup>, ZHAI Zeng-xiu<sup>1,2</sup>, LIU Ying-hui<sup>2</sup>, ZHANG Jun<sup>2</sup>, HAN Meng<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory on Odor Pollution Control, Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin 300191, China;

2. Tianjin Sinodour Environmental Technology Co., Ltd., Tianjin 300191, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) Influence factors for the storage of reduced sulfide compounds were investigated, including material property, initial concentration, storage time and bag material.
- (2) The interaction mechanism between bags and reduced sulfide compounds was extracted.
- (3) Storage condition and optimal testing time for reduced sulfide compounds were suggested.

## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Reduced sulfide compound is a typical odorant characterized by high activity and is difficult to store. Therefore, suitable storage conditions are of great significance for the accurate determination of reduced sulfides.

**OBJECTIVES:** To understand the causes of loss and deterioration of highly active reduced sulfides, and to select the optimal storage conditions.

**METHODS:** Gas Chromatography – Mass Spectrometry was used to investigate the loss of the process of storing reduced sulfides by bag sampling from the following four factors, air bag material, initial concentration of reduced sulfide, reduced sulfide property, and storage time. Sample bags, Tedlar<sup>®</sup> PVF and Teflon<sup>®</sup> FEP, were used as object bags. Using 5 initial concentrations (0.001, 0.010, 0.100, 1.000 and 10.000 μg/mL) of mixed reduced sulfides, 0, 2, 6, 12, 24, 48 and 72h as the storage time, using the response factor and relative recovery as the evaluation factor, and using the paired *t* – test and adsorption kinetics, the main factors affecting the storage effect, the mechanism of material loss and the comparison of the storage capacity of the two sampling bags were studied.

**RESULTS:** The results show that the longer the storage time, the higher the initial concentration of the substance, and the stronger the activity of the substance, the more serious the loss. When the ambient temperature reaches 60°C, the substrate background of Tedlar<sup>®</sup> PVF is more complicated than that of Teflon<sup>®</sup> FEP. Under the same conditions, the reduced sulfides are more severely damaged during Teflon<sup>®</sup> FEP storage.

**CONCLUSIONS:** It was suggested that: (1) the reduced sulfide be stored in shad after sampling; (2) analysis should be finished within eight hours and two hours for low and high concentration, respectively; (3) Teflon<sup>®</sup> FEP be used at high temperature and Tedlar<sup>®</sup> PVF at low temperature. The research results were beneficial to ensure the storage stability of the reduced sulfide samples, minimize the situation of odor pollution, and provide technical support for the analysis of odor pollution and the subsequent control and treatment of odor pollution.

**KEY WORDS:** reduced sulfide compound; bag sampling method; storage condition; Gas Chromatography – Mass Spectrometry