

杨华, 席劲瑛, 胡洪营, 等. HS-SPME-GC-MS法测定黑臭河流中二甲基三硫醚[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(6G):223-226. Yang Hua, Xi Jin-ying, Hu Hong-ying et al. Measurement of dimethyl trisulfide in heavily polluted surface water using headspace solid-phase micro-extraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(6G):223-226.

HS-SPME-GC-MS法测定黑臭河流中二甲基三硫醚

杨华, 席劲瑛*, 胡洪营, 赵欣

(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室 北京 100084)

摘要 :该研究在优化分析条件的基础上,采用顶空固相微萃取(HS-SPME)和气相色谱/质谱(GC-MS)联用方法测定了黑臭河流水体中二甲基三硫醚的含量。通过研究萃取头涂层、萃取温度、萃取时间、水样体积和气相色谱进样口温度对二甲基三硫醚萃取效率的影响,得到了二甲基三硫醚最佳预处理和检测条件为:采用CAR-PDMS(75 μm)萃取头,取20 mL待测水样在45℃恒温搅拌下顶空萃取30 min,进样口温度为250℃。采用优化后的方法对实际城市黑臭河流水样进行了检测,测得的二甲基三硫醚的浓度范围为5 853~8 939 ng/L。

关键词 挥发性硫化物; 二甲基三硫醚; 顶空固相微萃取; 气质联用; 黑臭河流

中图分类号: X830.2 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1003-6504.2011.6G.055 文章编号: 1003-6504(2011)6G-0223-04

Measurement of Dimethyl Trisulfide in Heavily Polluted Surface Water Using Headspace Solid-Phase Micro-Extraction Coupled with gas Chromatography/Mass Spectrometry

YANG Hua, XI Jin-ying*, HU Hong-ying, ZHAO Xin

(ESPC State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract : Based on the optimization of analytical conditions, a headspace solid-phase micro-extraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry had been developed for the determination of dimethyl trisulfide in heavily polluted surface water. SPME parameters such as fibers, extraction temperature, extraction time, sample value and GC injection temperature were evaluated for the efficiency of DMTS. The optimal condition was CAR-PDMS (75 μm) fiber, 20 mL sample and extracting at 45 °C for 30 min, the GC injection temperature was 250 °C. The dimethyl trisulfide concentration detected in heavily polluted surface water ranged from 5853 to 8939 ng/L.

Key words volatile sulfur compound; dimethyl trisulfide; SPME; gas chromatography/mass spectrometry; heavily polluted surface water

随着河湖水体污染的日益加重,水体的臭味污染问题逐渐引起人们的关注。挥发性硫化物是污染水体中典型的臭味物质之一,其嗅阈值一般都很低,即使以很低的浓度存在于水中也会产生臭味污染问题。挥发性硫化物主要有硫化氢(H₂S)、甲硫醇(MT)、甲硫醚(DMS)、二甲基二硫醚(DMDS)和二甲基三硫醚(DMTS)等^[1]。有关研究表明,在湖泊、河流等地表水中,和饮用水给水管网中,二甲基三硫醚都是一种广泛

存在的挥发性硫化物,同时被证实是下水道产生臭味的主要来源之一^[2-3],但在城市黑臭河流水体中,二甲基三硫醚的分布和含量水平还未见报道。

对于挥发性硫化物一般是采用气相色谱进行分析,常用的检测器是质谱(MS)、火焰光度检测器(FPD)和硫化学发光检测器(SCD)^[9-11]。水体中的挥发性硫化物的含量水平较低,一般在ng/L~μg/L,并且气相色谱无法直接分析水样,因此需要对样品进行预处

《环境科学与技术》编辑部(网址)http://jks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@126.com

收稿日期 2010-10-20,修回 2011-01-16

基金项目 国家“十一五”水重大专项(2008ZX07313-002)

作者简介 杨华(1977-),男,博士后,主要研究方向为污染水体水质净化与生态修复(电话)010-62797265(电子信箱)yanghua7788@163.com *通讯作者(电话)010-62797163(电子信箱)xijinying@tsinghua.edu.cn。

理,常见的预处理方法主要有吹扫捕集、静态顶空、固相萃取和固相微萃取。固相微萃取(SPME)是 20 世纪 90 年代新兴的崭新的样品预处理与富集技术,其主要优点是在无溶剂条件下可一步完成取样、萃取和浓缩,大大缩短了样品的预处理时间,且重现性好,操作简便,同时与气相色谱、高效液相色谱等联用,可以快速有效的分析样品中的痕量有机污染物^[12-15]。

本研究对顶空固相微萃取(HS-SPME)和气质联用(GC-MS)测定黑臭河流中二甲基三硫醚的分析条件进行了优化,并在此基础上初步测定了江苏省昆山市市区某黑臭河流中二甲基三硫醚的含量分布,为研究二甲基三硫醚在环境中的迁移转化规律及其影响因素奠定了基础。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Shimazu QP2010 型气相色谱-质谱仪(岛津公司,日本),色谱柱为 DB-5 MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);A-HPS75 数显型磁力加热搅拌器(Talboys 公司,美国);顶空固相微萃取手柄和萃取头,萃取头表面的吸附涂层分别为 CAR-PDMS(75 μm)、DVB-CAR-PDMS(30/50 μm)和 PDMS-DVB(65 μm) 40 mL 玻璃萃取瓶,PTFE 涂层硅胶垫(Supelco 公司,美国)。

NaCl(分析纯,北京现代东方精细化学品有限公司)在 450 °C 下烘 2 h 后备用。

标准样品:二甲基三硫醚,GC 纯度 > 98%(Acros organics 公司,美国),使用前用甲醇配成 1 000 mg/L 的储备液,在-20 °C 下避光保存。

1.2 实验方法

1.2.1 气相色谱-质谱条件

载气为高纯氮气(99.999%),流速为 2 mL/min,分流进样,分流比为 10;柱初始温度为 40 °C,保持 2 min,以 8 °C/min 升温至 240 °C,保持 3 min,进样口温度 250 °C,样品解析 3 min,离子源温度为 200 °C;接口温度为 280 °C;采用质谱全扫描(Scan)方式进行检测,离子扫描范围 m/z 为 40~300,扫描时间为 3.5~30 min。

1.2.2 萃取头的活化

萃取头第一次使用前均需在气相色谱进样口活化,活化条件分别为 CAR-PDMS(75 μm)为 300 °C,1 h;DVB-CAR-PDMS(30/50 μm)为 270 °C,1 h;PDMS-DVB(65 μm)为 250 °C,0.5 h。之后每天使用前均需活化至少 30 min。

1.2.3 样品预处理与分析

取 20 mL 待测水样置于 40 mL 玻璃萃取瓶中,加入 5 g NaCl 和搅拌转子,立即用带 PTFE 涂层硅胶垫的瓶盖密封。放在磁力加热搅拌器上,然后将不锈钢针头插入萃取瓶,推出萃取头,在磁力搅拌条件下(500 r/min)萃取一定时间后,进行气相色谱-质谱分离测定。所有实验均进行 2 次平行测定。

2 结果与讨论

2.1 萃取头涂层的影响

由不同涂层构成的萃取头对物质的萃取吸附能力有所不同,因此萃取头涂层的选择是决定萃取效率的关键因素,选择适合的涂层有利于提高目标物质的萃取效率。本研究分析了 CAR-PDMS(75 μm)、DVB-CAR-PDMS(30~50 μm)和 PDMS-DVB(65 μm)涂层对二甲基三硫醚的萃取效率,结果如图 1 所示。结果表明,CAR-PDMS 对二甲基三硫醚的吸附效果最佳,DVB-CAR-PDMS 和 PDMS-DVB 对二甲基三硫醚的吸附效果较差。相关研究表明 CAR-PDMS 对分子量小于 100 的挥发性硫化物吸附效果较好,DVB-CAR-PDMS 对分子量大于 100 的挥发性硫化物吸附效果较好^[15]。因此,选择 CAR-PDMS(75 μm)萃取头进行进一步的研究。

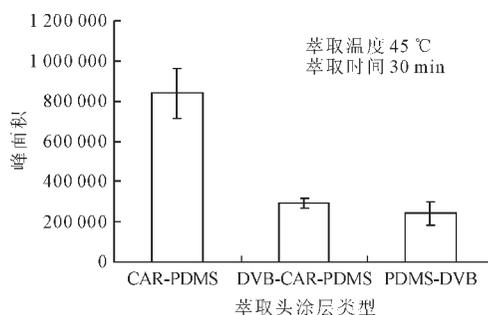


图1 萃取头涂层对二甲基三硫醚萃取效率的影响

2.2 萃取温度的影响

图 2 是萃取温度对二甲基三硫醚萃取效率的影响。萃取温度为 45 °C 时,二甲基三硫醚的检出量达到最大,随着温度的增加二甲基三硫醚检出量逐渐减小。75 °C 时二甲基三硫醚的检出量仅为 45 °C 时检出量的二分之一。方菲菲等报道了二甲基三硫醚的检出量随温度的增加而增加,75 °C 时达到最大^[6]。本研究结果与前者存在较大差异,可能原因是前者针对水源水中二甲基三硫醚的检测,其设置的样品浓度较低,仅为 500 ng/L。而本研究针对黑臭河流水体中二甲基三硫醚进行检测,二甲基三硫醚的最大浓度是 8 939 ng/L,远远高于前者。同时黑臭河流样品中化合物组分更加复杂,含有多种挥发性的有机物,萃取头体积

有限,随着萃取温度的升高,样品中其它的挥发性有机物有可能与二甲基三硫醚吸附产生竞争,并且温度过高会影响萃取头的使用寿命,综合考虑实验温度选择为 45 ℃。

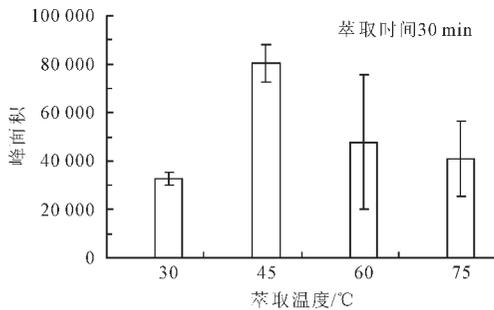


图2 萃取温度对二甲基三硫醚萃取效率的影响

2.3 萃取时间的影响

顶空固相微萃取过程中,二甲基三硫醚在萃取涂层、气相和液相三者之间达到吸附平衡,所以萃取时间的选择对二甲基三硫醚的萃取效率有着很大的影响。图 3 是萃取时间对二甲基三硫醚萃取效率的影响。结果表明,二甲基三硫醚的检出量随时间增加而增大,萃取时间从 30 min 延长至 60 min 时,检出量增加较少。考虑到保证萃取效率和节约时间,因此萃取时间选为 30 min。

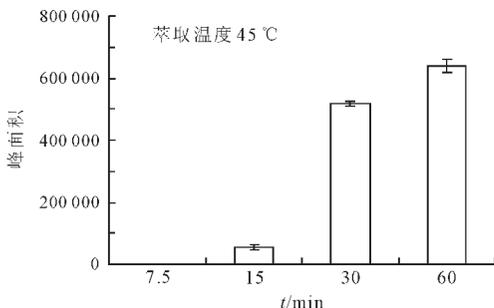


图3 萃取时间对二甲基三硫醚萃取效率的影响

2.4 水样体积的影响

图 4 是水样体积对二甲基三硫醚萃取效率的影响。从图 4 可以看出,水样体积为 20 mL 时,二甲基三硫醚的检出量最大。水样体积为 30 mL 时未有二甲基三硫醚检出,可能原因是部分水样在加热模块以上,实际水体的温度低于 45 ℃,同时水样体积过多也影响萃取的效果。因此实验水样体积选为 20 mL。

2.5 气相色谱进样口温度的影响

图 5 是气相色谱进样口温度对二甲基三硫醚萃取效率的影响。二甲基三硫醚的检出量随进样口温度的增加而增大。150 ℃时未有二甲基三硫醚检出,250 ℃时二甲基三硫醚的检出量达到最大,约为 200 ℃时检出量的 3 倍。气相色谱进样口温度选为 250 ℃。

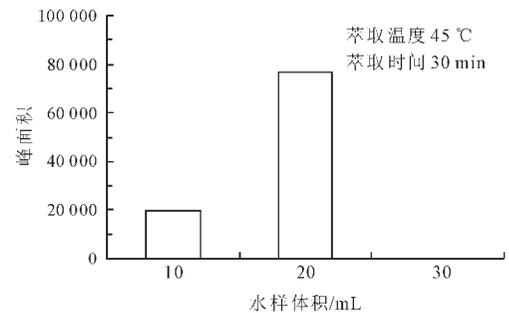


图4 水样体积对二甲基三硫醚萃取效率的影响

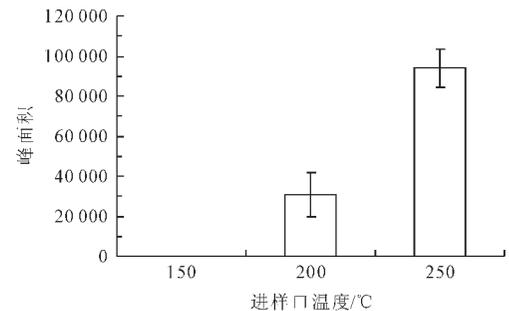


图5 进样口温度对二甲基三硫醚萃取效率的影响

2.6 实际样品测定

2010 年 8 月,取江苏省昆山市市区某黑臭河流水体样品测定二甲基三硫醚的含量,该黑臭河流长 3.8 km,宽 20 m,水深约 2 m。选取该黑臭河流不同断面处样品,测定二甲基三硫醚及其它相关水质指标,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,该河流溶解氧含量和氧化还原电位值均较低,水体中二甲基三硫醚的浓度较高。

样品编号	二甲基三硫醚含量 /ng·L ⁻¹	溶解氧含量 /mg·L ⁻¹	氧化还原电位值 /mV	水温 /℃
1	5 853	0.47	-190	32
2	8 939	0.48	-280	32

将本研究中测得的二甲基三硫醚含量与已有的相关研究结果进行比较,结果如表 2 所示。从表 2 可见,在轻污染的地表水、水源水和饮用水水管网中二甲基三硫醚含量水平较低,而重污染水体中二甲基三硫醚含量水平较高。本研究中测得的黑臭河流水体中二甲基三硫醚的含量与 2007 年无锡太湖水危机事件中太湖污水团中二甲基三硫醚的含量相当。

3 结论

(1)顶空固相微萃取-气质联用方法可用于测定黑臭河流水体中二甲基三硫醚。该方法需要样品量少、操作简单。

(2)优化的预处理条件为:选择 CAR-PDMS(75

表2 不同水样中二甲基三硫醚的含量水平

来源	浓度/ng·L ⁻¹	参考文献
太湖污染水团	11 399	[3]
太湖污染水团	17 170	[4]
Kinneret 湖	0~17	[2]
Wanneroo 给水管网	3.5~6	[8]
给水管网	5~250	[7]
水源水	9.04~37.44	[6]
运河水	未知	[5]
城市黑臭河流	5 853~8 939	本研究

μm) 萃取头, 在 20 mL 水样中加入 5 g NaCl 45 °C 下顶空萃取 30 min, 然后采用 GC-MS 测定, 进样口温度为 250 °C。

(3) 采用优化后的方法测得的江苏省昆山市市区某黑臭河流中二甲基三硫醚的浓度范围在 5 853~8 939 ng/L。

[参考文献]

- [1] 李勇, 张晓健, 陈超. 水中微量含硫类致嗅物质的色谱分析测试技术[J]. 化学进展, 2009, 21(12): 2718-2725.
Li Yong, Zhang Xiao-jian, Chen Chao. Analytical technologies of sulfur odorants in water with chromatography[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21 (12): 2718-2725. (in Chinese)
- [2] Gun J, Goifman A, Shkrob I, et al. Formation of polysulfides in an oxygen rich freshwater lake and their role in the production of volatile sulfur compounds in aquatic systems. Environmental Science & Technology, 2000, 34: 4741-4746.
- [3] Yang M, Yu J, Li Z L, et al. Taihu Lake not to blame for Wuxi's woe. Science, 2008, 319(5860): 158-158.
- [4] Zhang X J, Chen C, Ding J Q, et al. The 2007 water crisis in Wuxi, China: Analysis of the origin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182: 130-135.
- [5] 李勇, 陈超, 张晓健, 等. 东江水中典型致嗅物质的调查[J]. 中国环境科学, 2008, 28(11): 974-978.
Li Yong, Zhang Xiao-jian, Chen Chao, et al. Typical odorant component of Dongjiang River in China—a survey [J]. China Environmental Science, 2008, 28 (11): 974-978. (in Chinese)
- [6] 方菲菲, 于建伟, 杨敏, 等. 顶空固相微萃取法用于测定水中二甲基三硫醚[J]. 中国给水排水, 2009, 25(6): 86-89.
Fang Fei-fei, Yu Jian-wei, Yang Min, et al. Determination of dimethyl trisulfide in water by headspace solid-phase micro-extraction coupled with gas chromatography/mass spectrometry[J]. China Water & Wastewater, 2009, 25(6):86-89. (in Chinese)
- [7] Wajon J E, Alexander R, Kagi R I, et al. Dimethyl trisulfide and objectionable odours in potable water. Chemosphere, 1985, 14 (1): 85-89.
- [8] Wajon J E, Heitz A. The reactions of some sulfur compounds in water supplies in Perth, Australia. Water Science and Technology, 1995, 31(11): 87-92.
- [9] 于建伟, 李宗来, 曹楠, 等. 无锡市饮用水臭味突发事件致嗅原因及潜在问题分析[J]. 环境科学学报, 2007, 27(11): 1771-1777.
Yu Jian-wei, Li Zong-lai, Cao Nan, et al. Analyses on cause for odor and potential problems in water source during odor episode event in Wuxi[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(11): 1771-1777. (in Chinese)
- [10] Fritz M, Bachofen R. Volatile organic sulfur compounds in a meromictic alpine lake[J]. Acta hydrochimica et Hydrobiologica, 2000, 28(4): 185-192.
- [11] Pim L F, Van D B, Marc F P, et al. Effects of methanethiol on the biological oxidation of sulfide at natron-alkaline conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43: 453-459.
- [12] 张兰英, 饶竹, 刘娜, 等. 环境样品前处理技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008.
Zhang Lan-ying, Rao Zhu, Liu Na, et al. Pretreatment of Environmental Samples[M]. Beijing: Tsinghua University Publishers, 2008. (in Chinese)
- [13] Lopez R, Lapena A C, Cacho J, et al. Quantitative determination of wine highly volatile sulfur compounds by using automated headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame photometric detection critical study and optimization of a new procedure[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1143: 8-15.
- [14] Maruya K A, Zeng E Y, Tsukada D, et al. A passive sampler based on solid-phase microextraction for quantifying hydrophobic organic contaminants in sediment pore water [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009, 28(4): 733-740.
- [15] Jabalpurwala F, Gurbuz O, Rouseff R. Analysis of grapefruit sulphur volatiles using SPME and pulsed flame photometric detection[J]. Food Chemistry, 2010, 120: 296-303.