

稳定性同位素内标-吹扫捕集-气相色谱- 质谱联用分析水中硫化物

林 麒 李俊荣 林 坚 林国斌*

(福建省人兽共患病研究重点实验室 福建省疾病预防控制中心,福州 350001)

摘 要 建立稳定性同位素内标-吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法(GC-MS)分析多种水体中硫化物,为预警异味水质突发事件和开展相关研究奠定基础。水样脱氯过滤后,加入同位素内标与氯化钠,吹扫捕集装置 40 °C 氮气吹扫 10 min,200 °C 脱附 2 min,吹扫流量 40 mL/min。色谱柱:DB-624,进样口温度 270 °C,分流比 20:1,载气高纯 He,流速 3.8 mL/min。升温条件:35 °C(5 min) 6 °C/min 升至 120 °C,20 °C/min 升至 210 °C。传输线(AUX)温度为 280 °C。质谱条件:离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,电子能量 70 eV。以保留时间和质谱全扫描方式进行定性分析,质量范围 m/z 45~450;选择离子监测定量;基质加标验证方法的准确度与精密度。乙硫醇、二甲基硫和二甲基二硫在 0.6~21.3 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好。ET, DMS 和 DMDS 的检出限分别为 0.088, 0.13 和 0.10 $\mu\text{g/L}$ 。5 种水体高、低浓度加标,回收率为 90.7%~118.0%,RSD 为 2.7%~9.8%。本方法采用稳定同位素内标法,具有较好的准确性、稳定性和实用性,可用于地表水、地下水和生活饮用水等多种水体中含硫臭味物质的分析。

关键词 稳定性同位素内标;吹扫捕集;气相色谱-质谱联用;硫化物

1 引 言

近年来,我国大量湖泊水体富营养化程度不断加剧,富营养化水体中放线菌、真菌、藻大量繁殖并产生各种有臭味的次生代谢产物。其中挥发性含硫化合物(VSCs)是我国饮用水中重要的臭味物质组成部分,不仅嗅阈值很低,而且具有毒性,包括烷基硫醚(Sulfides)、烷基硫醇(Thiols)、噻吩(Thiophenes)、苯并噻吩(Benzothiophenes)等^[1]。

国外进行了环境 VSCs 稳定性^[2]、动力学^[3]与降解^[4]等相关研究,国内人们关注的重点是烷基硫化物^[5~7]。水中微量 VSCs 分析技术是开展各项相关研究的基础,因而备受关注。本研究参考了环境中硫化物检测方法和国内相关的研究^[8~10],采用稳定性同位素内标-吹扫捕集-气相色谱-质谱联用法(GC-MS)分析水中代表性的乙硫醇、二甲基硫和二甲基二硫。此方法利用稳定同位素内标克服外标法与普通内标法的缺点,吹扫捕集比人工操作的固相微萃取具有更好的重现性,同时利用 GC-MS 强大的定性与定量能力,实现了痕量硫化物的准确检测,对我国预警异味水质突发事件和开展相关研究具有重要意义。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

4660 吹扫捕集装置(美国 OI Analytical 公司,吸附阱 Trap10,吸附材料 Tenax-Silica Gel-Charcoal)。6890/5973i GC-MS 仪(美国 Agilent 公司),DB-624 色谱柱(30 m \times 0.32 mm \times 1.8 μm ,美国 Agilent 公司)。Direct-Q3 纯水系统(美国 Millipore 公司)。

标准品:乙硫醇(Ethane thiol,ET 97.0%,Sigma 公司)、二甲基硫(Dimethyl sulfide,DMS 2000 mg/L,Accustandard)、二甲基二硫(Dimethyl disulfide,DMDS 99.0%,Dr. Ethrenstorfer GmbH 公司);稳定性同位素内标:d5-乙硫醇(d5-ET,CDN isotopes)、d6-二甲基硫(d6-DMS,Sigma 公司)和 d6-二甲基二硫(d6-DMDS,Sigma 公司);NaCl(优级纯)600 °C 下烘焙 6 h 备用;甲醇(色谱纯,德国 Merck 公司)。

2013-09-10 收稿;2014-02-20 接受

本文系福建省疾病预防控制中心青年科研课题基金资助项目(No. 2011-07)

* E-mail: linguobinfj@163.com

标准储备液的配制: 分别取 10 μL 冷冻标准品, 注入 9 mL 甲醇液面下, 以甲醇定容至 10 mL, 加塞摇匀, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 保存。根据密度计算储备液浓度为 1000 mg/L。使用液临时以甲醇稀释至 10 mg/L。

2.2 实验方法

水样 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏运输, 需加亚硫酸钠或抗坏血酸除氯, 水样经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后进行测定。

100.0 mL 水样分别加入内标使用液 d5-ET (10 μL)、d6-DMS (10 μL) 和 d6-DMDS (50 μL)。再加入 10 g NaCl, 取 10 mL $40\text{ }^\circ\text{C}$ 氮气吹扫 10 min, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 脱附 2 min, $240\text{ }^\circ\text{C}$ 烘焙 10 min。吹扫流量为 40 mL/min。

色谱条件: 进样口温度 $270\text{ }^\circ\text{C}$, 分流比 20:1, 载气高纯 He, 流速 3.8 mL/min。程序升温条件: $35\text{ }^\circ\text{C}$ (5 min) $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $120\text{ }^\circ\text{C}$, $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 。传输线 (AUX) 温度为 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 。

质谱条件: EI 源温度 $230\text{ }^\circ\text{C}$, 四极杆温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 电子能量 70 eV。色谱保留时间 (RT) 和质谱全扫描 (SCAN) 定性分析, 质量数为 m/z 45 ~ 450; 选择离子监测 (SIM) 定量。

3 结果与讨论

3.1 定性分析与定量离子选择

根据 RT 及质谱图定性, SIM 定量。定量离子优先考虑干扰程度和定量的准确性, 再结合丰度高。目标物与同位素内标虽 RT 相近, 但可根据质谱图特征离子和定量离子的不同进行定性分析与定量分析 (表 1)。图 1 为目标物和同位素内标在 SIM 模式下的选择离子流图 (SIC)。图 2 为硫化物质谱图。

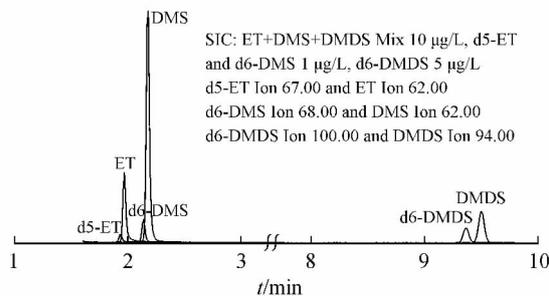


图 1 硫化物 SIM 模式选择离子流图 (SIC)

Fig. 1 Selected ion chromatogram in SIM mode of sulfides

表 1 硫化物的保留时间、定量离子、特征离子和丰度比

Table 1 Retention time, quantitative and characteristic ions and abundance ratio of sulfides

No.	化合物 Compounds	CAS	保留时间 Retention time (min)	定量离子 Quantitative ion (m/z)	特征离子 Characteristic ion (m/z)	丰度比 Abundance ratio
1	d5-ET (IS)	-	1.918	67	49	0.76
2	ET	75-08-1	1.952	62	47	0.87
3	d6-DMS (IS)	926-09-0	2.136	68	50	1.38
4	DMS	75-48-3	2.166	62	47	1.12
5	d6-DMDS (IS)	7282-94-2	9.367	100	82	0.80
6	DMDS	624-92-0	9.512	94	79	0.63

ET: Ethane thiol; DMS: Dimethyl sulfide; DMDS: Dimethyl disulfide.

3.2 色谱柱与色谱条件的选择

目标化合物均为挥发性有机物, 且 ET 与 DMS 为低沸点组分, 对比 HP-5MS 与 VOC 分析柱 DB-624 后, 选用 DB-624。色谱条件参考《生活饮用水标准检验方法》有机物指标 (GB/T 5750.8-2006) 附录 A, 分离效果良好。

3.3 吹扫温度的选择

为了保持峰面积接近, ET, DMS 和 DMDS 的加标浓度分别为 2.0, 0.5 和 1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。随着温度的升高, 目标物峰面积缓慢增加。这说明加热样品可增加臭味物质从水中解离的能量, 加速传质过程^[11]。但温度太高, 会导致水蒸气进入热解吸管, 影响目标物的吸附和解析。故本实验选择 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 为最佳吹扫温度。

3.4 吹扫时间的选择

4 种吹扫时间, 对比目标物的提取效果, 加标浓度同 3.3 节。随着时间增加, 目标物的峰面积不断升高; 但到 10 min 时, 3 种目标物的峰面积趋于平稳。这说明吹扫时间延长, 会促进目标物的挥发。但时间过长, 影响分析效率, 因此 10 min 为最优的吹扫时间。

3.5 盐浓度的选择

采用 4 种 NaCl 浓度, 对比目标物的提取效果。NaCl 浓度为 0 ~ 10% 时, 随其浓度的增加, 目标物的

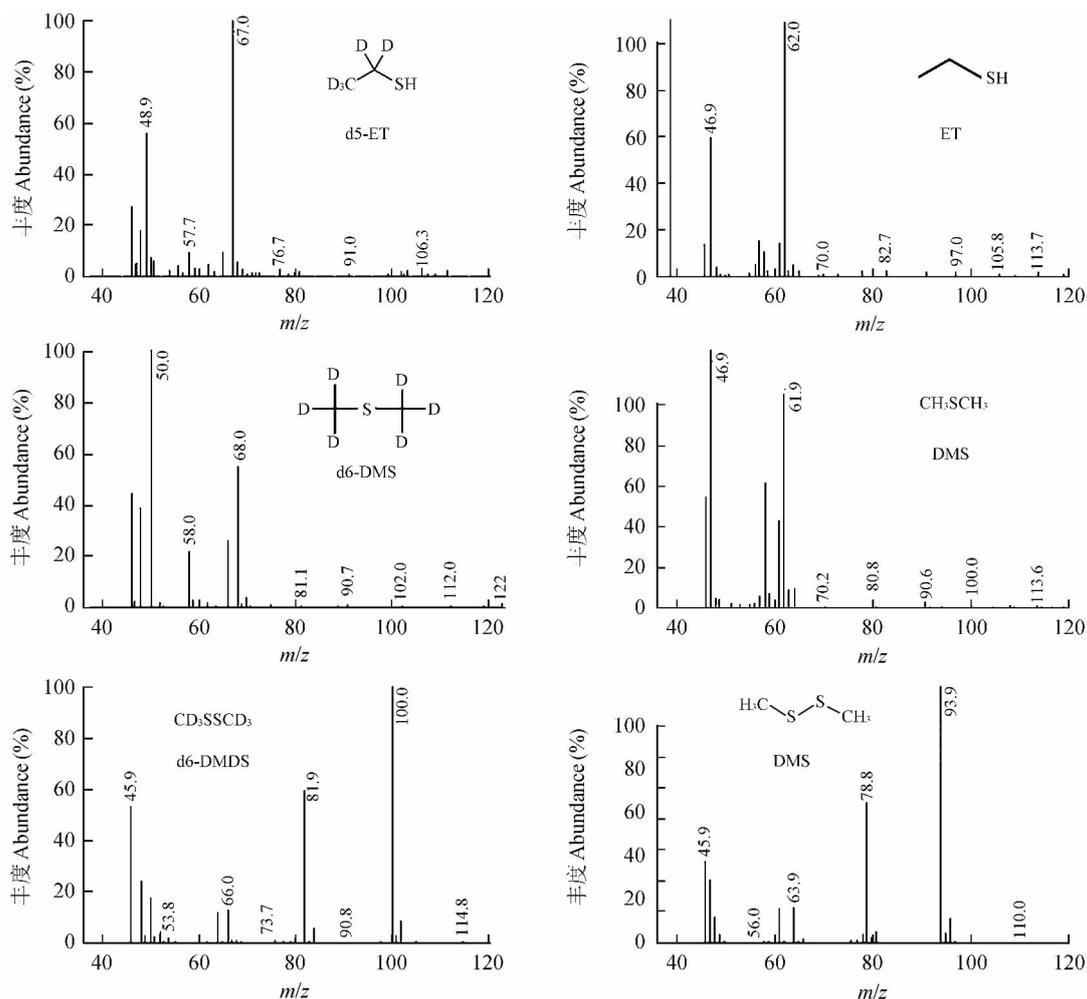


图 2 硫化物质谱图

Fig. 2 Mass spectra of sulfides

峰面积不断增大;当 NaCl 浓度达到 20% 时,目标物的峰面积趋于平稳;这说明“盐效应”提高了溶液的离子强度,降低目标物在溶液中的溶解度,促进臭味物质的挥发^[12]。但含盐量过大,易析出造成仪器堵塞,不利于仪器运行和维护。因此,本实验选择 10% (m/V) NaCl。

3.6 硫化物之间的影响

水中含硫有机物经常共存于水中,相互之间会产生干扰,如 H_2S 的存在会干扰其它有机硫化物的测试;另外水中硫化物的组成随着水中的温度、溶解氧的不同而有所变化,因此水中介质组成的复杂也对水中含硫有机物的分析产生干扰;有机硫化物在水中的浓度变化范围非常广,这也给水中有机硫化物的分析带来很大的困难^[13]。

本研究的工作曲线中,各点 d5-ET (1.0 $\mu\text{g/L}$) 和 d6-DMDS (0.5 $\mu\text{g/L}$) 内标浓度相同,理论上其峰面积应相近,但实际差异较大,且随着目标物浓度升高而增大。同时发现外标法工作曲线低浓度时效果不佳,可能是目标物与同位素内标具有上述相同性质引起的。因此实际水样测定中,如果出现目标物或内标峰面积过小,除了排除内标自身因素,还要考虑水样中目标物浓度影响,并采用同位素内标法校正、准确定量。

3.7 方法线性范围、检出限与回收率

将目标物分别配制成为 10 mg/L 的标准使用液,混配成浓度为 0.6 ~ 20 $\mu\text{g/L}$ 的工作溶液,加入同位素内标使用液, d5-ET、d6-DMS 浓度约 1000 ng/L, d6-DMDS 浓度约 5 $\mu\text{g/L}$, 绘制工作曲线。连续检测 12 个平行加标样品,加标浓度约为 0.2 $\mu\text{g/L}$, 计算其检出限^[14]。

采集地表水中的江水(水源水)、某内河水(生活污水)和湖水(景观水),生活饮用水中的管网末梢

水及地下水中的某品牌矿泉水共5种水样进行本底测定, 仅在内河水中检出DMS含量为0.295 $\mu\text{g/L}$, 其余均未检出, 同时进行基质加标, 浓度为1.5和10 $\mu\text{g/L}$, 结果见表2。

表2 方法的线性范围、相关系数、检出限和回收率 ($n=6$)

Table 2 Linear range, correlation coefficients, limit of detection (LOD) and recovery of sulfides ($n=6$)

化合物 Compounds	工作曲线 Standard curve	相关系数 Correlation coefficients (r)	线性范围 Linear range ($\mu\text{g/L}$)	检出限 Limit of detection ($\mu\text{g/L}$)	5种水样基质加标浓度 Concentration of 5 standard spiked matrix samples ($\mu\text{g/L}$)			
					1.5		10	
					平均回收率 Average recovery rate (%)	RSD (%)	平均回收率 Average recovery rate (%)	RSD (%)
ET	$y=1008.8x+351.87$	0.9995	0.8~16.9	0.09	97.1~118.0	7.6~9.6	94.7~107.8	5.0~5.3
DMS	$y=954.19x+101.53$	0.9999	0.6~20.0	0.13	90.7~112.1	6.7~7.7	95.6~103.1	4.4~3.7
DMDS	$y=5204x+5.4923$	0.9991	0.6~21.3	0.10	99.1~109.3	7.6~9.8	101.5~108.7	2.7~3.0

从表2可见, ET, DMS和DMDS在0.6~21.3 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好。ET, DMS和DMDS的检出限分别为0.09, 0.13和0.10 $\mu\text{g/L}$ 。5种水样基质, 高、低加标浓度, 3种硫醇类化合物的回收率90.7%~118.0%, RSD为2.7%~9.8%, 均符合检测要求, 此方法准确、可靠, 且适用于地表水、地下水和生活饮用水等多种类型水体检测。

3.8 样品稳定性

实际水样测定中, 水样采集后可能要经过冷藏运输或低温保存一定时间才能进行检测, 因此低温情况下样品的稳定性具有现实意义。对7个平行水样加标, 加标水平约为10 $\mu\text{g/L}$, 于4 $^{\circ}\text{C}$ 保存, 6天内连续测定目标物浓度。从图3可见, 随着保存时间的延长, ET下降明显, 而DMS和DMDS浓度相对稳定。因此水样测定时, ET应于2日内测定, 而DMS和DMDS可在低温下稳定保存至少6 d。

实验结果表明, 采用稳定同位素内标-吹扫捕集-GC-MS法, 可有效消除样品处理时物质的损失及测定过程的基体效应、离子源变化和信号漂移等因素对分析准确度的影响。本方法适用于地表水、地下水和生活饮用水等多种水体中含硫臭味物质的分析, 具有较好的准确性、稳定性和实用性。

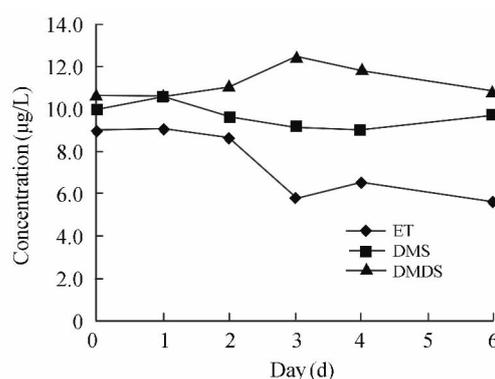


图3 水中硫化物的稳定性

Fig. 3 Stability of sulfides

Rerferences

- van Leerdam R C, de Bok F A, Lomans B P, Stams A J, Lens P N, Janssen A J. *Environ Toxicol Chem.*, **2006**, 25(12): 3101-3109
- Le H, Sivret E C, Parcsi G, Stuetz R M. *Water Sci Technol.*, **2013**, 68(8): 1880-1887
- Rudelle E A, Vollertsen J, Hvitved-Jacobsen T, Nielsen A H. *Water Sci Technol.*, **2013**, 68(11): 2330-2336
- Sedighi M, Vahabzadeh F, Zamir S M, Naderifar A. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, **2013**, 18(4): 827-833
- MA Qi-Ju, HU Min, TIAN Xu-Dong, LIU Ling-Li, ZHU Tong. *Chin. J. Envir. Sci.*, **2004**, 25(1): 20-24
马奇菊, 胡敏, 田旭东, 刘玲莉, 朱彤. *环境科学*, **2004**, 25(1): 20-24
- JIN Xiao-Ying, YUAN Dong-Xing, CHEN Meng, LI Meng. *Chin. J. Marin Envir. Sci.*, **2004**, 23(2): 12-15
金晓英, 袁东星, 陈猛, 李猛. *海洋环境科学*, **2004**, 23(2): 12-15
- MA Qi-Ju, HU Min, LIU Ling-Li, ZHU Tong, DAI Min-Han. *Chin. J. Envir. Sci.*, **2004**, 25(5): 47-51
马奇菊, 胡敏, 刘玲莉, 朱彤, 戴民汉. *环境科学*, **2004**, 25(5): 47-51
- Pandey S K, Kim K H. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43(9): 3020-3029
- XU Huan, DAI Ji-Sheng, ZHANG Xiao-Jian, LI Yong, LIU Jian-Ming, ZENG Dong-Bao. *Water Supply and Drainage*, **2008**, 34(5): 51-53
许欢, 戴吉胜, 张晓健, 李勇, 刘健明, 曾东宝. *给水排水*, **2008**, 34(5): 51-53

- 10 DONG Ru-Yuan, FENG Lin, HUANG Yu-Ming. *J. Southwest. Univ. (Natural Science)*, **2010**, 32(5): 126-130
董入源, 冯琳, 黄玉明. 西南大学学报(自然科学版), **2010**, 32(5): 126-130
- 11 LI Lin, SONG Li-Rong, GAN Nan-Qin, CHEN Wei. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2005**, 33(8): 1058-1062
李林, 宋立荣, 甘南琴, 陈伟. 分析化学, **2005**, 33(8): 1058-1062
- 12 ZHOU Cheng-Xu, XU Ji-Lin, YAN Xiao-Jun, HOU Yun-Dan, JIANG Ying. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2009**, 37(9): 1308-1312
周成旭, 徐继林, 严小军, 侯云丹, 蒋莹. 分析化学, **2009**, 37(9): 1308-1312
- 13 LI Yong, ZHANG Xiao-Jian, CHEN Chao. *Progress in Chemistry*, **2009**, 21(12): 2718-2725
李勇, 张晓健, 陈超. 化学进展, **2009**, 21(12): 2718-2725
- 14 LIU Li-Jun, ZHANG Xiu-Zhong, LU Kun-Ming. *Water Purification Technology*, **2003**, 22(1): 37-39
刘丽君, 张秀忠, 陆坤明. 净水技术, **2003**, 22(1): 37-39
- 15 LI Geng. *Environmental Monitoring In China*, **2007**, 23(3): 20-22
李耕. 中国环境监测, **2007**, 23(3): 20-22
- 16 WU Ting, YI Zhi-Gang, WANG Xin-Ming. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, **2007**, 26(4): 54-57
吴婷, 易志刚, 王新明. 分析实验室, **2007**, 26(4): 54-57
- 17 CHAO Meng, CHEN Yi-Qiu, DAI Xiao-Ying. *China Water & Waste Water*, **2011**, 27(6): 94-96
巢猛, 陈贻球, 戴晓莹. 中国给水排水, **2011**, 27(6): 94-96
- 18 HAO Jing, QIAO Tie-Jun, LIU Bo, ZHANG Jin-Song. *China Water & Waste Water*, **2012**, 28(22): 128-131
郝静, 乔铁军, 刘波, 张金松. 中国给水排水, **2012**, 28(22): 128-131

Determination of Sulfide in Water by Purge and Trap GC-MS Coupled with Stable Isotope Internal Standard

LIN Qi, LI Jun-Rong, LIN Jian, LIN Guo-Bin*

(Fujian Provincial Key Laboratory of Zoonosis Research,
Fujian Center for Disease Control & Prevention, Fuzhou 350001, China)

Abstract A stable isotope internal standard-purge and trap-GC-MS analytical method of sulfides in a variety of water was established for the early warning odor water emergencies and researches. Water samples were dechlorinated, filtered and added sodium chloride and isotope internal standard, and purged 10 min by nitrogen at 40 °C, desorbed 2 min at 200 °C. The purging flow was 40 mL/min. Chromatographic column: DB-624, inlet temperature 270 °C, split ratio 20:1, high purity He as carrier gas, flow rate 3.8 mL/min. Temperature programmed condition: 35 °C (5 min), 6 °C/min to 120 °C, 20 °C/min to 210 °C. AUX temperature was 280 °C. Mass spectrometric conditions were as follows: ion source temperature 230 °C, quadrupole temperature 150 °C, electrical energy 70 eV. Qualitative analysis was carried out by retention time and mass spectrometric scan in the mass range of 45-450 and quantified by select ion monitoring method. The accuracy and precision were determined by matrix spike. The results showed that ethyl thiol, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide had good linear at range of 0.6-21.3 µg/L. The limits of detection were 0.09, 0.13 and 0.10 µg/L, respectively. The recovery of high and low spike concentration in 5 kinds of water samples were 90.7%-118.0% with the RSDs of 2.7%-9.8%. The method could be used for the analysis of surface water, groundwater and drinking water containing sulfide by using isotope internal standard with good accuracy, stability and practicability.

Keywords Stable isotope internal standard; Purge and trap; Gas chromatography-mass spectrometry; Sulfides

(Received 10 September 2013; accepted 20 February 2014)