

# 萃取预浓缩气相色谱法测定浮游藻体中二甲巯基丙酸\*

张曼平 崔 贞 孙承君 秦延文

(青岛海洋大学化学化工学院 266003)

**提要** 利用萃取预浓缩气相色谱法对藻体中二甲巯基丙酸进行研究,探讨了色谱分离效果、萃取效率等测定中的关键问题。在最佳条件下,此方法测定的精密度为4%,最低检测浓度为1 ng(S)/L。用此方法实测了青岛近海表层水浮游藻中DMSP的含量。结果表明,此法是一种灵敏度较高、干扰较少、简单易行的快速有效分析藻体DMSP的测试方法。

**关键词** 二甲巯基丙酸,藻体,萃取,气相色谱

目前,藻体中DMSP的测定方法主要是利用它在 $\text{pH} \geq 13$ 时可1:1完全转化为二甲基硫(DMS),通过测定DMS从而可间接求得DMSP的含量。因此,样品DMSP的分析首先是将其碱解为DMS,然后再对DMS进行分析,通常采用火焰光度检测器的气相色谱分析。主要方法有:顶空法<sup>[1]</sup>和气提法<sup>[2]</sup>。这些方法各具特点,但是也存在一些缺点,诸如,气提法装置复杂,操作繁琐;顶空法虽然操作简单,但其检出限较高,各种方法都有一定的局限性。本文借鉴了杨桂朋等人用萃取法测定海水中DMS方法<sup>[3]</sup>,提出了碱解和萃取吸收同时进行的萃取预浓缩气相色谱法来测定藻体中DMSP,结果较为满意。

该方法的优点是:由于碱解和萃取吸收同时进行,减少了样品的损失,避免了繁杂的预处理,从而在不同程度上提高了检测的灵敏度和精密度。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

#### 1.1.1 仪器

GC-9A气相色谱仪,日本岛津公司生产,备有火

焰光度检测器(FPD),CR-3A数据处理机;顶空瓶:10 cm<sup>3</sup>玻璃瓶,配硅橡胶塞密封,经硅烷化处理。

#### 1.1.2 试剂

二甲基硫为色谱纯,Merck Schuchardt;其他试剂为国产分析纯。

### 1.2 色谱条件

色谱柱DB-5,50 m×0.53 mm毛细管柱;柱温90℃,气化室150℃;检测室150℃;载气流速:高纯氮气6 cm<sup>3</sup>/min,氮气补充气3 cm<sup>3</sup>/min,氢气38 cm<sup>3</sup>/min,空气380 cm<sup>3</sup>/min;色谱图如图1所示。

### 1.3 实验步骤

将样品(浮游藻)置入10 cm<sup>3</sup>顶空瓶中,加入1.0 cm<sup>3</sup> 10 mol/dm<sup>3</sup>的NaOH溶液,迅速加入1 cm<sup>3</sup>正己烷。因正己烷密度小,置于碱液的上层,可充分吸收碱解释放的DMS。瓶口用聚四氟乙烯膜垫衬,再用硅橡胶塞密封,最后用透明胶密封,常温下放置12 h,其间不断摇动,取0.2~1.0 μl上层有机相进行GC-FPD分析。

\* 国家自然科学基金资助项目49876022号。

收稿日期:1998-06-16;修回日期:1999-04-07

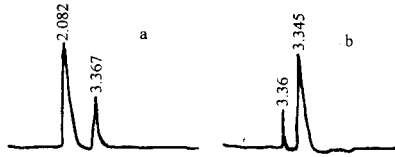


图 1 (a) CH<sub>3</sub>OH 与 DMS 的色谱分离谱  
(b) DMS 与正己烷的色谱分离谱

Fig. 1 (a) The Chromatograph of CH<sub>3</sub>OH and DMS  
(b) The Chromatograph of DMS and C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

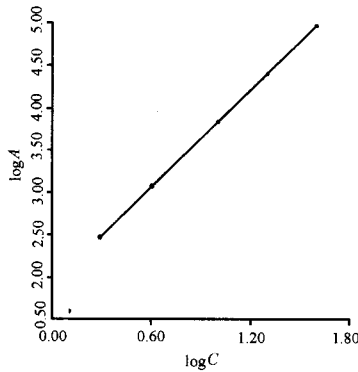


图 2 DMSP 测定工作曲线

Fig. 2 The working curve for DMSP analysis

#### 1.4 标准溶液的制备和工作曲线的绘制

在已知重量的甲醇中加入一定量的二甲基硫, 摇匀, 恒重并计算该溶液的准确浓度。使用时准确移取相同体积(1 μl) 不同浓度的二甲基硫工作曲线标准系列(2~40 ng/L), 按与分析样品相同的方法分别

表 2 实验方法的精密度

Tab. 2 The precision of experimental method

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	S	CV(%)
浓度[ng(S)/L]	12.8	12.7	11.8	12.0	12.9	12.3	13.0	12.2	12.1	13.2	0.487	3.82

表 3 青岛近海表层水浮游藻中 DMSP 的含量

Tab. 3 DMSP concentration of micro-algae in surface water at Qingdao coast area

站点	汇泉湾	鲁迅公园	小青岛	栈桥	团岛	轮渡	小港	客运站	4 号码头	8 号码头
DMSP[ng(S)/L]	20.0	29.2	3.8	8.3	14.9	2.3	2.1	15.9	18.1	20.0

#### 2.4 方法最低检测浓度

该方法的最低检测浓度是 1 ng(S)/L, 此数据是在仪器最高灵敏度时, 噪音的 2 倍所对应的浓度。优于文献[1]的最低检测浓度。

### 3 实际样品的测定

1997 年 2 月采集青岛近海样品, 用上述萃取预

测出不同二甲基硫含量 C 对应的峰面积 A, 在双对数坐标纸上绘制工作曲线如图 2 所示。

所得直线的回归方程为:  
 $\lg A = 1.914 + 1.873 \lg C$   
 线性相关系数为 1.000。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱分离效果

图 1 为 DMS 的色谱图。由图可见, DMS 与甲醇, DMS 与正己烷在所采用的实验条件下均可完全分离且峰形较好。

### 2.2 萃取效率

用已知浓度的 DMS 标准样品分别从正己烷萃取预浓缩进样和直接进样所得峰面积百分比来表示, 见表 1。

表 1 标准样品的萃取效率

Tab. 1 The extraction efficiency of standard sample

浓度[ng(S)/L]	1.694	16.94	169.4
萃取效率(%)	95.9	95.2	94.1

### 2.3 方法的精密度

取青岛近海样品, 同条件下按与实际样品测定相同的方法独立分析 10 次, 计算方法的标准偏差及变异系数见表 2 所示。由表可见样品实验方法的相对标准偏差为 3.8%, 优于文献的相对标准偏差[1]。

浓缩气相色谱法测定, 部分数据列于表 3。

## 4 结论

用萃取预浓缩气相色谱法测定青岛近海表层水浮游藻中 DMSP, 方法简单易行, 干扰少, 灵敏度高, 重现性好, 是一种快速、准确分析浮游藻体中 DMSP 的测试方法。

## 参考文献

1 王永华、焦念志。海洋与湖沼,1996,27(1):46

2 Turner S. M. and Malin G. . *Mar. Chem.* , 1990. 29:47

3 Yang Guipeng and Zhang Zhengbin. *Chin. J. Oceanol. Limnol.* , 1996,14(2):141

# DETERMINATION OF DIMETHYLSULFONIOPROPIONATE IN ALGAE USING EXTRACTION AND PRECONCENTRATION BY GAS CHROMATOGRAPHY

ZHANG Man-ping CUI Zhen SUN Cheng-jun QIN Yan-wen

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of Qingdao, 266003*)

**Key Words:** Dimethylsulfoniopropionate, Algae, Extraction, Gas chromatography

**Received:** Jun. , 16, 1998

## Abstract

A determination method of dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in microalgae in surface samples has been developed. The precision is 4 % and the recovery is 86 %. The minimum detection limit is 1 ng(S)/L. Meanwhile, the separating effect of GC and the extraction efficiency etc. are also discussed.