

# 海水中痕量 DMS 和 DMSP 分析方法的研究\*

杨桂朋 康志强<sup>1</sup> 景伟文 陆小兰 高先池

(中国海洋大学化学化工学院 青岛 266100; 1. 山东省环境监测中心站 济南 250013)

**提要** 二甲基硫(DMS)是海洋排放的占优势地位的生源硫气体,其在大气中的氧化产物能够影响到环境酸化和世界的气候变化。因此,测定海水中的 DMS 对于准确地评价其在全球硫循环所起的重要作用具有重要意义。本文中作者研究了海水中 DMS 的痕量分析技术。海水中的 DMS 首先采用气提-冷阱捕集技术进行预浓缩,然后用带有火焰光度检测器的气相色谱(GC-FPD)进行分析。该方法的精确度在 5% 以内,平均回收率为 85.6% (82.8%—90.5%),最小检出限为 0.15 ng S。β-二甲基巯基丙酸内盐(DMSP)的分析是通过将其在碱性溶液中分解成 DMS 来进行。作者采用此方法实测了黄海中 DMS 和 DMSP 的含量,获得了理想的结果。

**关键词** 二甲基硫, β-二甲基巯基丙酸内盐, 分析方法, 海水

**中图分类号** P931

二甲基硫 (DMS, dimethylsulfide)是海水中最重要的挥发性生源硫化物,在大气和生物地球化学循环中起到举足轻重的作用,是影响全球或区域气候变化和酸雨的主要痕量气体(Uher *et al*, 2000)。海洋释放 DMS 的量占到全球天然释放量的 50% 以上。海洋中 DMS 的分析与分布已成为海洋化学研究的一个重要领域。目前国内外海洋科学工作者已对全球大部分海域中的 DMS 进行了研究 (Simó *et al*, 1997; Yang, 2000; Yang *et al*, 2001)。β-二甲基巯基丙酸内盐(DMSP, dimethylsulfoniopropionate),作为 DMS 的前体,对 DMS 在海水中的生产与分布有着直接的关系 (Yang *et al*, 2005a,b)。因此,有关海水中 DMSP 的浓度分布也已成为国际上的热门课题。为了弄清我国近海 DMS 的释放对区域环境酸化和气候变化造成的影响,建立一种切实可行、准确可靠的 DMS 测定方法是十分必要的。

海水中 DMS 测定方法文献上已有较多研究。Rasmussen (1974)最早用气-液平衡(顶空法)和带火焰光度检测器的气相色谱法(GC-FPD)测定了池塘水中的 DMS 浓度。Nguyen 等(1978)用 CCl<sub>4</sub> 有机溶剂从海水中萃取 DMS,再用 HgCl<sub>2</sub> 水溶液

反萃取的方法和 GC-FPD 测定海水中 DMS 的含量。Andreae 等 (1983)首先建立了冷阱—预浓缩技术,来测定海水中的 DMS。之后许多学者 (Cline *et al*, 1983; Bates *et al*, 1987; Leck *et al*, 1988; 胡敏等, 1995)对该法做了不同程度的改进。Deprez 等(1986)用分子筛 5Å (80—100 目)预浓缩技术测定海水中的 DMS 等还原性硫化物。Ridgeway 等(1991)提出了同位素稀释 GC-MS 技术测定海水中的 DMS。本文中作者对文献上常用的气提—冷阱捕集法存在的一些问题进行了进一步改进,克服了原来进样体积大、现场操作不方便、灵敏度及准确度偏低等不足。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

**1.1.1 仪器** GC-14B 气相色谱仪,日本岛津公司 (SHIMADZU),火焰光度检测器 (FPD); N-2000 双通道色谱工作站,浙江大学智能信息工程研究所; SPB-3 全自动空气源(北京中惠普分析技术研究所); GCD-300B 全自动氢气发生器(北京中惠普分析技术研究所);皂沫流量计,日本岛津公司 (SHIMADZU); MGS-4 六通阀:日本岛津公司 (SHIMADZU)。

\* 国家杰出青年科学基金项目 40525017 号,国家自然科学基金项目,40476034 号;国家自然科学基金重大项目,40490265 号以及山东省“泰山学者”建设工程专项经费资助。杨桂朋,教授,博导, E-mail: gpyang@ouc.edu.cn

收稿日期: 2006-01-12, 收修改稿日期: 2007-03-29

**1.1.2 试剂** 二甲基硫标准: 色谱纯, 美国 SUPELCO 公司; 高纯氮(99.999%): 青岛天惠气体有限公司; 吸附填料: TANAX-TA60/80, 美国 SUPELCO 公司; 干冰: 青岛天源配气有限公司; 无水乙醇 99.7%: 上海森尼精细化工有限公司; 0.05 mol/L 磷酸丙酮溶液。

## 1.2 实验装置

实验装置如图 1。

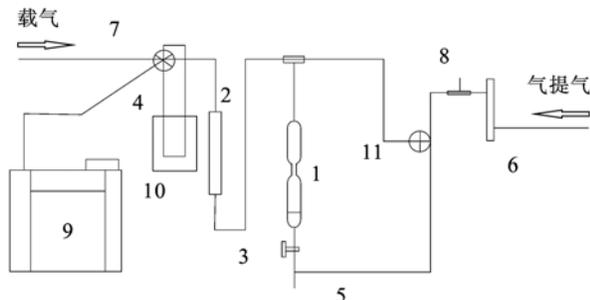


图 1 实验装置

Fig.1 Apparatus used for the DMS analysis

1. 气提室; 2. 干燥管; 3. 进样口; 4. 浓缩管; 5. 排液口; 6. 流量计; 7. 六通阀; 8. 排气口; 9. 气相色谱; 10. 冷阱/加热套; 11. 排液反吹切换阀

## 1.3 实验步骤

**DMS 的分析:** 六通阀切换到如图 2-A 的状态, 将 10—20 ml 的海水样品用玻璃注射器注入气提室, 35ml/min 的高纯氮气鼓泡将海水中的 DMS 吹出, 经装有无水  $\text{CaCl}_2$  的干燥管干燥后, 富集于浸泡在干冰-乙醇混合溶液中( $-78^\circ\text{C}$ )的 U-型管中(内填充 Tenax-TA)。富集 10 min 后, 关闭吹扫气路进出口, 将 U-型管放入加热套内加热( $\sim 230^\circ\text{C}$ )解析, 10—15min 以后, 将六通阀切换到如图 2-B 状态, 用高纯氮气将解析出来的 DMS 送入 GC-FPD 检测。

**DMSP 的分析:** 首先用 Whatman GF/F 玻璃

纤维滤膜过滤海水, 滤液转移到 40 ml 的玻璃瓶(带密封螺旋盖)中, 然后加入 2 ml 浓度为 10 mol/L 的 NaOH 溶液, 密封玻璃瓶(避免顶空), 放置冰箱冷藏室中(4 h)过夜, 使里面溶解态的 DMSP(DMSPd)完全转化成 DMS。对于颗粒态 DMSP(DMSPp)的分析, 将滤膜放入同样大小盛有蒸馏水的玻璃瓶中, 加入相同的 NaOH 溶液, 避免顶空, 密封过夜(4 h)下, 使 DMSPp 完全转化成 DMS, 然后分析其中的 DMS。

## 1.4 色谱条件

色谱柱: 2 m × 3 mm 10% DEGS/60—80 目 Chromosorb W AW DMCS 玻璃柱, 柱温  $70^\circ\text{C}$ , 汽化室  $160^\circ\text{C}$ , 检测器  $200^\circ\text{C}$ , 辅助加热室  $230^\circ\text{C}$ , 载气流速 70 ml/min, 氢气流速 35 ml/min, 空气流速 25 ml/min, 色谱图如图 3 所示。

## 1.5 标准溶液的配制及工作曲线的绘制

取一定量的 DMS 标样加入到内含乙二醇的容量瓶中, 立刻旋紧瓶塞, 定容、摇匀 20—30 min, 电子天平上称重, 计算该溶液的准确浓度。取此溶液逐步稀释配制一系列的标准溶液, 进行 GC-FPD 分析, 测定不同浓度的 DMS 所对应的峰面积  $A$ , 在双对数坐标纸上绘制工作曲线(如图 4)。

## 1.6 分析参数

将二甲基硫标准和海水样品各自实验, 按照测试结果求出此方法的精密性(用相对标准偏差表示: 表 1)为 3.3%—5.0%, 对海水的最低检出限为 0.15 ng S。在 0.15—5 ngS 范围内, 峰面积的对数和 DMS 含量的对数呈线性关系, 斜率为 1.7474, 与理论值基本一致。

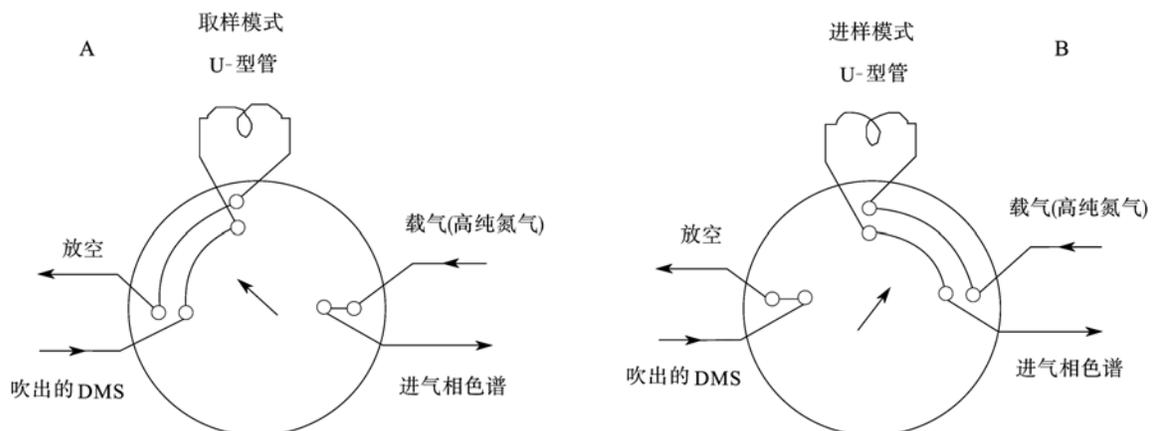


图 2 取样 A 和进样 B 示意图

Fig.2 Sampling mode and injection mode

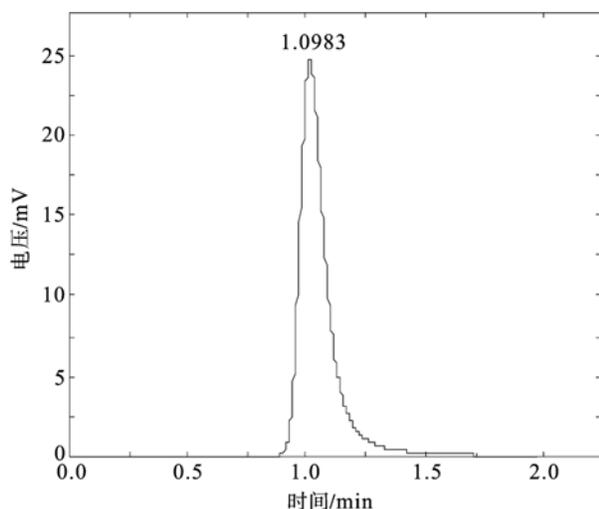


图3 DMS的色谱图

Fig.3 The chromatogram of DMS

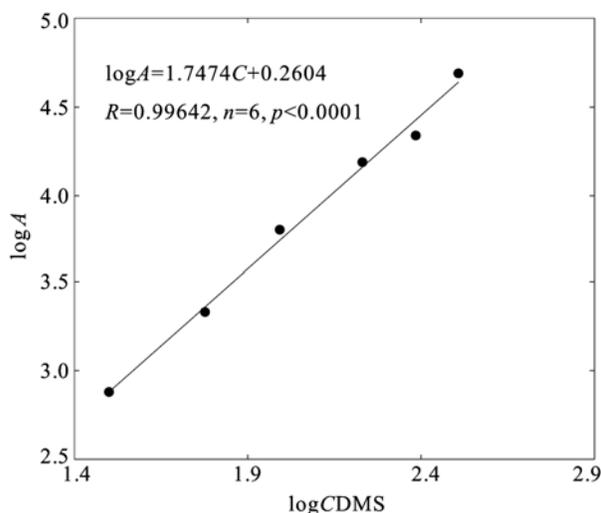


图4 DMS工作曲线

Fig. 4 The working curve for DMS

表1 实验方法的精密度

Tab. 1 The precision of experimental method

标样	1	2	3	4	5	6	S	CV(%)
标样 1(mv)	104516	102799	110253	104922	117212	110609	5376.18	5.0
标样 2(mv)	58122	60266	63289	59043	58829	61964	2008.88	3.3

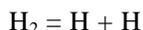
注: CV表示相对标准偏差

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析原理

气提-冷阱捕获、热解析法属于动态顶空法,采用惰性气体(N<sub>2</sub>)作为吹扫气,将其通入气提室溶液中鼓泡,在持续(10min)的气流吹扫下,样品中的挥发组分被“吹扫”出来,进入冷阱中富集。然后放入加热套中解析,10min以后由载气(N<sub>2</sub>)送入GC分析。

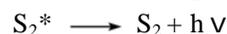
FPD检测器是一种对硫、磷化合物具有高度选择性和高灵敏度的检测器。这些化合物在火焰中产生的信号比碳氢化合物几乎高10000倍,因此可大大消除碳氢化合物的干扰而测定海水中痕量的DMS。FPD检测器实际上是一种简单的发射光谱仪,含硫物质在富氢(H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> > 3)火焰中燃烧时分子不同程度地变成碎片或原子,其外层电子由于相互碰撞而被激发,当电子跃迁返回较低能态时,发射出特征波长的光谱,这种特征光谱通过滤光片,经光电倍增管转化成电信号。硫化物在火焰中燃烧反应的机理主要是:在富氢火焰中,H<sub>2</sub>在高温下分解:



含硫化合物(RS)首先被氧化成SO<sub>2</sub>,然后被还原为S原子:



硫原子在390左右被激发生成激发态S<sub>2</sub>\*分子,在返回基态时产生350—430nm的光谱。



从以上反应式可知,发光强度正比于[S<sub>2</sub>\*],而[S<sub>2</sub>\*]与[S][S]即与SO<sub>2</sub>浓度平方成正比,即R=K<sub>2</sub>[SO<sub>2</sub>]<sup>2</sup>,取对数有:logR=log[SO<sub>2</sub>]<sup>2</sup>+K<sub>2</sub>

作者利用这个对数关系做DMS的标准曲线。

### 2.2 色谱柱的选择

实验中参考了国内外相关文献,选择不同的色谱柱进行对比试验。表2中列出了文献中所使用的色谱柱。

由于DMS很容易在金属表面吸附,因此色谱柱的材料要求吸附性小,以Teflon和玻璃柱居多;DMS是一种极性分子,应选择极性柱对其进行分离,以上色谱柱都属于极性柱。基于以上的分析,在本实验室现有条件下,选择不同的极性色谱柱进行对比试验,结果如表3所示。

表3表明,只有10%DEGS/60—80目Chromosorb W AW DMCS色谱柱能够达到很好的分离效果且峰型对称而不拖尾,分离度R=(t<sub>R(2)</sub>-t<sub>R(1)</sub>)/(W<sub>1/2(1)</sub>+W<sub>1/2(2)</sub>)大于1。此外,DEGS柱价格低廉,可代替进口柱用于海水中DMS的分析。

表 2 文献中使用的色谱柱

Tab.2 Chromatographic columns used in the literatures

色谱柱	参数	参考文献
Chromosil 330/modified silica gel	Teflon column, 填充柱, 10 ft×1/8 in. o.d.	Andreae <i>et al</i> , 1983
15%OV3/Chromosorb W AW-DMCS 60—80mesh	玻璃填充柱, 30 cm, 6 mm o.d.	Uher <i>et al</i> , 2000
SPB-1 Sulfur capillary column	毛细柱, 30 m, 4.0 μm thickness, 0.32 mm	Nguyen <i>et al</i> , 1978
DB-VRX column	毛细柱, 60 m, 0.32 mm	Leck <i>et al</i> , 1988
CP-Sil 5CB column	毛细柱, 60m, 0.32 mm	Cline <i>et al</i> , 1983
Carbopack BHT-100	Teflon column, 填充柱, 2 m×1/8 in. o.d.	Bates <i>et al</i> , 1987

表 3 色谱柱的选择

Tab.3 Selection of chromatography column

色谱柱类型	内径、柱长	分离度及峰形
3%OV-101GasChrom Q 60—80 目	玻璃柱, 3mm × 2m	$R < 1$
10%OV-17 Chromosorb W 60—80 目	玻璃柱, 3mm × 2m	$R < 1$
25%PEG 20M/Chromosorb W A W DMCS	玻璃柱, 3mm × 2m	$R < 1$
20%DC-200 Chromosorb W HP 60—80 目	玻璃柱, 3mm × 2m	$R = 1$ , 峰形不好
15%DEGS Chromosorb W AW DMCS 60—80 目	玻璃柱, 3mm × 1m	$R = 1$ , 峰形好
10%DEGS Chromosorb W AW DMCS 60—80 目	玻璃柱, 3mm × 2m	$R > 1$ , 峰形好

### 2.3 色谱条件的选择

对色谱本体条件的摸索, 首先单方差分析各因素, 接着进行正交实验, 结果发现:

(1) 汽化室温度: 对峰信号的影响不是很大, 只需保证样品进入汽化室瞬间汽化而不分解, 选择 160 °C 下进样。

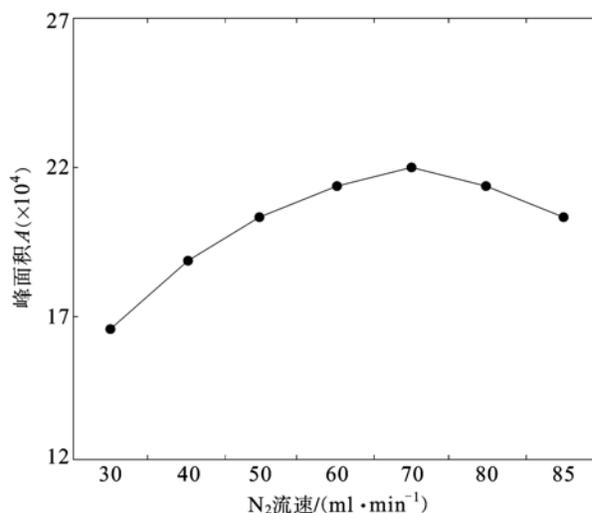
(2) 检测器温度以及辅助加热温度: 其与火焰上部  $S_2^*$  的生成有密切的关系。要求保证火焰正常燃烧, 防止有水气凝结而堵塞火焰喷嘴。测定 S 组分检测器温度要求高于 160 °C (孙传经, 1979), 多次实验以后作者选择 200 °C, 而辅助加热稍微再高一点, 选择 230 °C。

(3) 载气(氮气): 一般载气流速越大信号越强、峰越对称。因为氮气作为一种稀释气体, 会影响火焰的温度, 当  $N_2$  流速增加时, 火焰温度会下降, 而有利于  $S_2^*$  的生成, 从而提高灵敏度; 流速越小信号则越弱, 易出现峰拖尾, 因此较高的载气流速是有利的(图 5)。但是载气流速过高时被测物不能在柱子上进行完全的吸附, 从而导致柱子的分离效能下降。载气流速选用 70 ml/min。实验中采用双气路(气提气和载气分开), 更好地提高了系统的稳定性(崔贞等, 1998)。

(4) 柱温: 其选择主要是由被测组分的沸点决定, 一般样品组分比较单纯时, 只要比被测组分沸点高 20—30 °C 即可。提高柱温可以改善传质速率, 有利于提高柱效能, 但同时也存在负面影响, 柱温高时柱子的选择性下降, 即分离效能下

降。根据实验结果(图 6), 柱温设为 70 °C。

(5) 氧气/氢气: 从硫的检测机理可知,  $S_2^*$  的生成主要受火焰性质及其环境温度的影响。火焰光度检测要求一种富氢火焰, 因此要求有合适的 O/H 比值; 同时氧气、氢气流速会影响火焰的环境温度, 流速较大时火焰温度低信号比较灵敏。正交实验结果发现 O/H 比值为 0.34 左右、氢气流速 35ml/min 时信号最强。

图 5  $N_2$  流速对 DMS 响应面积的影响Fig.5 The influence of flow rate of  $N_2$  on the DMS responding area

### 2.4 实验材料的选择

2.4.1 管路材料的选择 DMS 是一种活性有机硫化物, 具有较强的分子极性, 普通材料对其有明显的吸附作用, 金属对其也具有一定的催化

分解作用。选用惰性的聚四氟乙烯材料连接气路,可避免吸附和催化分解现象。

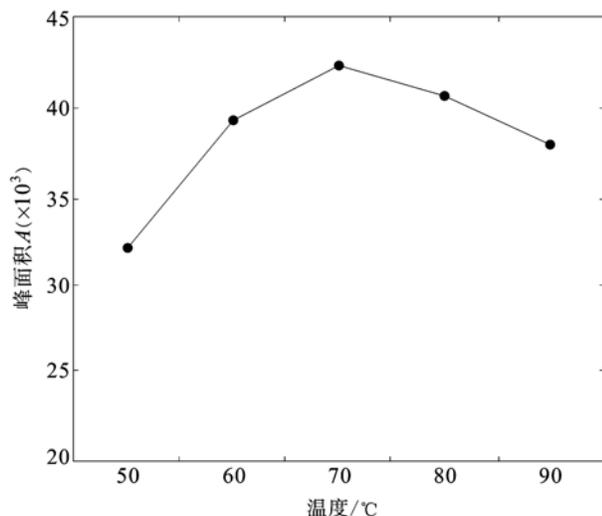


图6 柱温对DMS响应面积的影响

Fig.6 The influence of column temperature on the DMS responding area

**2.4.2 浓缩管及吸附剂的选择** 由于DMS较高的活性和较强的吸附性,所以试验中首先选用的是聚四氟乙烯管,这样可以避免大量的吸附,但是实验过程中浓缩管温度变化很大(-80—230),容易爆裂。普通的不锈钢管,对DMS吸附较明显,峰拖尾严重。作者选择进口惰性不锈钢管(RESTEX Coiled Silicosteel-Treated Tubing)作浓缩管,填充吸附剂老化处理(Inomata *et al.*, 1999),以上问题得到解决。

吸附剂的不同,吸附、解析效率有很大的差异。作者分别对以下几种吸附剂实验(表4),看它们的回收率(即:已知浓度的标准样品分别从冷阱浓缩解析进样和由柱头用微量注射器直接进样,所得的峰面积的百分比)。实验结果表明,Tanex-TA能够在低温很快吸附DMS,当温度升高时DMS可以迅速解析,回收率达到85.6%,不受其它干扰峰的影响,且峰形较好。

表4 浓缩管内填充材料的选择

Tab.4 Selection of fillings in cold trap

浓缩管内填充材料	平均回收率(%)
酸洗红色担体 40—60 目	70.4
硅胶 200 目	49.8
Chromosorb G 60—80 目	56.2
Tanex TA 60—80 目	85.6
空管子	50.1

**2.4.3 干燥管及干燥剂的选择** 干燥对于整个实验过程是很重要的,氮气中的水汽必须去掉,否则水汽会在冷阱中的浓缩管中结冻而造成系统

气路的阻塞。另外水汽会对定量管造成一定的损毁。本文中用的是两头细( $\phi 5\text{mm}$ )中间粗( $\phi 12\text{mm}$ )的玻璃干燥管,内加一定量的干燥剂,样品经过干燥管时其中的水份被除去。

Andreae 等(1983)用  $\text{K}_2\text{CO}_3$  为干燥剂时发现  $\text{K}_2\text{CO}_3$  对 DMS 没有吸附,但是 Leck 等 (1988)用  $\text{K}_2\text{CO}_3$  做干燥剂时发现 DMS 浓度下降到原来的 1/3。作者用无水  $\text{CaCl}_2$  作干燥剂,没有发现吸附现象,但是不同颗粒大小的干燥剂其效果也是不同的。颗粒过大,干燥效果不理想;颗粒小干燥效果好,可是容易造成气路阻塞。实验中选择细颗粒状的无水  $\text{CaCl}_2$  作为干燥剂,可得到理想的效果。

## 2.5 前处理条件的选择及其改进

**2.5.1 气提时间、 $\text{N}_2$  气流速** 气提装置是经硅烷化处理过的玻璃气提室,底端加有砂心滤板。用高纯  $\text{N}_2$  通过砂心滤板鼓泡,将溶于海水中易挥发的 DMS 吹出。高纯  $\text{N}_2$  的流速不能过高,否则不利于 DMS 在浓缩管上吸附。 $\text{N}_2$  流量过低,可能将大量水份引入干燥管,容易造成气路阻塞。另外延长测样时间。首先在相同气提时间下,观察气提流速对同一标准样品的测定结果的影响(图7),结果表明  $\text{N}_2$  流速大于  $35\text{ml}/\text{min}$  时, DMS 基本能完全吸附在定量管中。作者在选定的流速条件下测定了不同吹扫时间对测定结果的影响(图8),结果表明鼓气时间为  $10\text{min}$  左右能取得较好的效果。

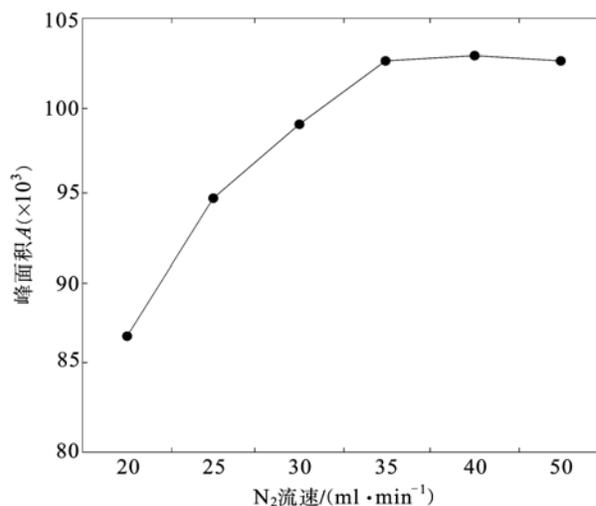


图7  $\text{N}_2$  流速对DMS峰面积的影响

Fig.7 The influence of the flow rate of  $\text{N}_2$  on the DMS responding area

**2.5.2 解析装置** 解析过程对DMS的定量测定至关重要。热水浴解析能使浓缩管均匀受热,

但水蒸汽太多, 容易在浓缩管口结冻, 且出现峰拖尾, 说明加热的温度低; 硅油浴加热时出峰较理想, 但是由于硅油具有粘性每次需要清理浓缩管外壁, 操作不方便; 使用电子加热装置可以在一定范围(20—350)内比较准确的控温, 加热相对均匀。本文中选择的电加热法, 在 230 左右加热 10min 进行解析。

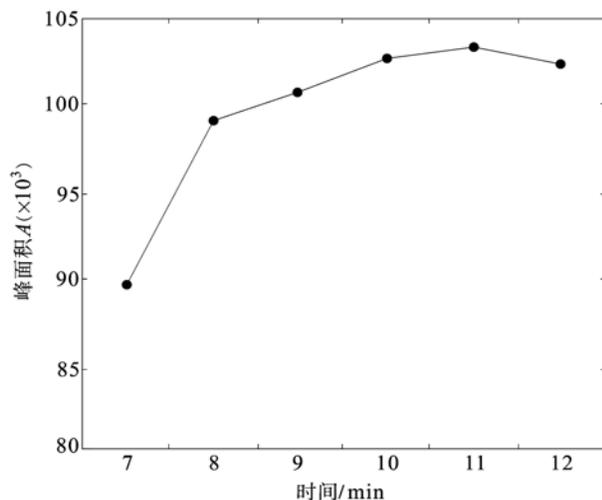


图 8 吹扫时间对 DMS 峰面积的影响

Fig.8 The influence of the time of purge on the DMS responding area

**2.5.3 排液反吹系统和排气口** 在以往实验经验的基础上, 增加了反吹气路,  $N_2$  从气提室顶端吹入, 将气提室的剩余海水从排液口全部吹出, 保证了系统的重复性。

排气口的设计, 考虑到 DMS 主要是由细胞内释放的 DMSP 产生, 如果实验完毕, 气提室内剩余的气体不能排掉, 则内部存在一正压, 那么进样时可能会造成海水中浮游植物细胞破裂释放 DMSP, DMSP 可以转化成 DMS, 从而造成实验结果偏高。而排气口的设计正好能起到缓冲正压作用, 从而提高了实验结果的可靠性。

### 3 海水中 DMS 和 DMSP 的现场测定

2005 年 3 月作者对黄海次表层和微表层海水中的 DMS 和 DMSP 浓度进行了现场分析。结果表明, DMS 浓度在次表层中变化比较小, 从 1.2 nmol/L 变化到 4.11 nmol/L, 平均浓度为 2.31 nmol/L。微表层的分布与次表层中相比, 变化幅度稍大一些, 浓度范围从 0.99 到 5.14 nmol/L, 平均值为 2.26 nmol/L。但是微表层中 DMS 浓度的变化趋势与其在次表层中的变化趋势是相似的, 即其浓度变化也显示出与陆地距离之间的关系。

Hu 等 (2003) 测得 1994 年 9 月黄海部分站点 (120°17'E—122°32'E) 的浓度变化范围为 0.95—7.48 nmol/L, 平均值为 2.89 nmol/L, 作者的结果与其基本吻合。Yang (2000) 报道东海 4 月表层水体中 DMS 浓度从 1.8 nmol/L 变化到 5.7 nmol/L, 平均值为 3.4 nmol/L。

次表层水体中的 DMSP 浓度高于 DMS 浓度。颗粒态 DMSP (即 DMSPp) 浓度变化范围为 6.11—18.88 nmol/L, 平均值为 11.12 nmol/L; 而溶解态 DMSP (即 DMSPd) 浓度变化范围为 1.96—7.56 nmol/L, 平均值为 4.02 nmol/L。焦念志等 (1999) 曾测定了东海水域中 DMSP 的浓度分布, 发现其浓度范围为 0.17—5.66 nmol/L, 作者的结果与其基本一致。

微表层中 DMSP 浓度同样也高于 DMS 浓度。DMSPp 浓度变化范围为 4.08—15.64 nmol/L, 平均值为 9.31 nmol/L; DMSPd 浓度变化范围为 5.65—13.26 nmol/L, 平均值为 9.10 nmol/L, 与 DMSPp 相似。与 DMS 的浓度分布相比, DMSP 的浓度变化比较大, 趋势也不尽相同, 即其浓度变化没有显示出与陆地距离之间的关系, 这主要是因为 DMSP 的分布更易受到生物因素的影响 (Yang *et al.*, 2005)。

综上所述, 作者在以往研究的基础上, 对国内外常用的 DMS 和 DMSP 分析方法进行了改进, 其优点是进样体积小、灵敏度及准确度高, 此方法既可用于实验室研究, 又可用于现场调查。

### 参 考 文 献

- 孙传经, 1979. 气相色谱分析原理与技术. 北京: 化学工业出版社, 155—160
- 胡 敏, 唐孝炎, 李金龙等, 1995. 海水中二甲基硫测定方法的研究. 环境化学, 14(2): 157—163
- 崔 贞, 张曼平, 盛 平, 张慧珍, 1998. 气提-冷阱气相色谱测定海水中的二甲基硫. 青岛海洋大学学报, 1(28): 93—98
- 焦念志, 柳承璋, 陈念红, 1999. 东海二甲基硫丙酸的分布及其制约因素的初步研究. 海洋与湖沼, 30(5): 525—531
- Andreae M O, Barnard W R, 1983. Determination of trace quantities of dimethylsulfide in aqueous solutions. Anal Chem, 55(4): 608—612
- Bates T S, Cline J D, Gammon R H *et al.*, 1987. Regional and seasonal variations in the flux of oceanic dimethylsulfide to the atmosphere. J Geophys Res, 92: 2930—2938
- Cline J D, Bates T S, 1983. Dimethylsulfide in the equat-

- orial Pacific Ocean: a natural source to the atmosphere. *Geophys Res Lett*, 10: 949—952
- Deprez P P, Franzmann P D, Burton H R, 1986. Determination of reduced sulfur gases in Antarctic lakes and seawater by gas chromatography after solid adsorbent preconcentration. *J Chromat*, 362: 9—21
- Hu M, Tang X-Y, Li J-L, Ma Q-J, 2003. Distributions of dimethylsulfide in the Bohai and Yellow Sea of China. *J Environ Sci*, 15: 762—767
- Inomata Y, Matsunaga K, Murai Y *et al*, 1999. Simultaneous measurement of volatile sulfur compounds using ascorbic acid for oxidant removal and gas chromatography-flame photometric detection. *J Chromat A*, 864: 111—119
- Leck C, Bagander L E, 1988. Determination of reduced sulfur compounds in aqueous solutions using gas chromatography flame photometric detection. *Anal Chem*, 60(17): 1680—1683
- Nguyen B C, Gardry M O, Ayers G P *et al*, 1978. Reevaluation of the role of dimethylsulfide in the sulphur budget. *Nature*, 275: 637—639
- Rasmussen R A, 1974. Emission of biogenic hydrogen sulfide. *Tellus*, 1(2): 254—260
- Ridgeway J R G, Bandy A R, Thornton D C, 1991. Determination of aqueous dimethylsulfide using isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry. *Mar Chem*, 33: 321—334
- Simó R, Grimalt J O, Albaigles J, 1997. Dissolved dimethylsulfide, dimethylsulphoniopropionate and dimethylsulfoxide in western Mediterranean waters. *Deep-Sea Res II* 44: 929—950
- Uher G, Schebeske G, Barlow R G, Cummings D G *et al*, 2000. Distribution and air-sea gas exchange of dimethylsulfide at the European western continental margin. *Mar Chem*, 69: 277—300
- Yang Gui-Peng, 2000. Spatial distribution of dimethylsulfide in the South China Sea. *Deep-Sea Res I*, 47: 177—192
- Yang Gui-Peng, Levasseur M, Michaud S *et al*, 2005b. Biogeochemistry of dimethylsulfide (DMS) and dimethylsulphoniopropionate (DMSP) in the surface microlayer and subsurface water of the western North Atlantic during spring. *Mar Chem*, 96(3—4): 315—329
- Yang Gui-Peng, Tsunogai S, 2005a. Biogeochemistry of DMS and DMSP in the surface microlayer of the western North Pacific. *Deep-Sea Res I*, 52(4): 553—567
- Yang Gui-Peng, Watanabe S, Tsunogai S, 2001. Distribution and cycling of dimethylsulfide in surface microlayer and subsurface seawater. *Mar Chem*, 76: 137—153

## AN ANALYTICAL METHOD OF DETERMINING TRACE QUANTITIES OF DIMETHYLSULFIDE AND DIMETHYLSULFONIOPROPIONATE IN SEAWATER

YANG Gui-Peng, KANG Zhi-Qiang<sup>1</sup>, JING Wei-Wen, LU Xiao-Lan, GAO Xian-Chi

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao, 266100; 1. Environmental Monitor Center of Shandong Province, Jinan, 250013)

**Abstract** Dimethylsulfide (DMS) is a dominant biogenic sulfur gas emanating from the oceans. The oxidation products of DMS in atmosphere can affect environmental acidification and the world's climate. Therefore, determining DMS in seawater is important for understanding the role of DMS in global sulfur cycling. An analytical technique determining trace quantities of DMS in seawater is presented in this paper. DMS in seawater was pre-concentrated with purge-and-trap technique and then analyzed by a gas chromatographer equipped with sulfur specific flame photometric detector. Precision for the analysis of DMS was within 5%. The average recovery of DMS was 85.6% (82.8%—90.5%). The detection limit for DMS was 0.15 ng S. Dimethylsulphoniopropionate (DMSP) was analyzed after alkaline cleavage to DMS in 1:1 stoichiometry. We used this method to measure *in situ* DMS and DMSP concentrations in the Yellow Sea and obtained reasonable results.

**Key words** Dimethylsulfide (DMS), Dimethylsulphoniopropionate (DMSP), Analytical method, Seawater