

复杂油样中硫化氢的直接质谱分析研究

张源, 郑亚君, 路芳芳, 张智平

(西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065)

摘要: 复杂油样黏度高、本体复杂, 不利于其中硫化氢(H_2S)的分析评价, 虽然已发展了多种用于复杂样品中 H_2S 检测的方法, 但是存在分析过程繁琐、误差大、灵敏度低等问题。本文基于三嗪与 H_2S 反应可生成噻二嗪的原理, 将含有 H_2S 的复杂原油样品直接加入含有三嗪的乙腈溶液进行反应, 通过对反应过程中实验参数的优化, 建立了复杂油样中 H_2S 的纸喷雾电离源-质谱分析方法。根据产物噻二嗪的质谱信号强度与 H_2S 浓度之间的关系, 构建 H_2S 定量分析标准曲线用于分析多种实际原油样品。结果表明, 该方法的线性范围为 $0.1 \sim 1\,000\ \mu\text{g/L}$, 检出限为 $0.041\ \mu\text{g/L}$, 日内和日间精密度分别为 3.04% 、 3.18% ; 对采自不同地域的 6 种原油样品中 H_2S 进行快速质谱分析, 加标回收率为 $91.7\% \sim 103.5\%$, 相对标准偏差为 $1.2\% \sim 4.5\%$ 。该方法具有操作简单、价格低廉、精密度高、准确性好、对仪器污染小等优点, 可为原油中 H_2S 的直接分析提供方法参考。

关键词: 质谱; 纸喷雾; 硫化氢; 三嗪; 油样

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2023)01-0046-09

doi: 10.7538/zpxb.2022.0019

Direct Mass Spectrometric Analysis of Hydrogen Sulfide in Complex Oil Samples

ZHANG Yuan, ZHENG Ya-jun, LU Fang-fang, ZHANG Zhi-ping

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: Due to the high viscosity and bulk complexity of crude oil samples, it poses a grand challenge to determine hydrogen sulfide (H_2S) in them. Although many methods have been developed for the analysis of H_2S in complex systems, these methods generally have complex processes, large analysis error and low sensitivity. In the study, based on the reaction between triazine and H_2S by generating thiadiazine, a small volume of complex crude oil sample was introduced directly into a triazine solution using acetonitrile as solvent for transferring H_2S into detectable species by organic mass spectrometry. The experimental parameters of solution composition, acetic acid content, reaction time and reaction temperature were optimized, and the method of paper spray ionization-mass spectrometry (PSI-MS) was established for rapid analysis of H_2S in complex crude oil samples. An optimal performance was achieved when the reaction of triazine and H_2S was carried out at $30\ ^\circ\text{C}$ for 2 h with acetonitrile containing 0.1% acetic acid as solvent.

The standard curve for the quantitative analysis of H_2S was constructed according to the linear relationship between MS signal intensity of resulting thiadiazine and the concentration of H_2S , which was applied for actual crude oil samples from different sources. The results showed that the linear range and the limit of detection (LOD) were 0.1–1 000 $\mu\text{g/L}$ and 0.041 $\mu\text{g/L}$ with intra-day precision of 3.04% and inter-day precision of 3.18%, respectively. The PSI-MS was also employed to determine H_2S in different actual crude oil samples, and the spiked recovery was 91.7%–103.5% with relative standard deviation (RSD) of 1.2%–4.5%. This method has the advantages of easy operation, low cost, high sensitivity and less contamination to mass spectrometer, which is promising for the direct and fast analysis of H_2S in complex crude oil samples.

Key words: mass spectrometry; paper spray; hydrogen sulfide; triazine; oil sample

硫化氢(H_2S)是一种具有臭鸡蛋味的无色酸性气体,广泛存在于污水处理、石油化工生产、天然气开采等领域。由于 H_2S 具有高毒性、腐蚀性、易挥发性和可爆性等特点,对人们生命健康及生态环境造成了严重危害^[1]。为此,快速评价不同复杂样品中 H_2S 的含量具有重要意义。

目前, H_2S 的检测方法主要有汞量法^[2]、碘量法^[3]、亚甲基蓝比色法^[4]、气相色谱法^[5]等,但存在仪器成本高、操作繁琐等问题,且大多数方法仅适用于气态 H_2S 的检测。例如,气相色谱法只能检测复杂体系中以气态形式存在的 H_2S ,难以实现样品中以液态形式存在的 H_2S 的检测^[6]。为了解决这一问题,先后发展了间接离子色谱法^[7]、荧光探针检测法^[8]和电化学法^[9]等。曾小岚等^[7]采用间接离子色谱法测定原油中的 H_2S ,但由于原油黏度大、组分复杂,需先对原油的吸收液进行预处理,再将其注入离子色谱仪分析,虽然该方法的适用范围宽,但操作繁琐。Jin 等^[10]选用二氰基亚甲基-苯丙吡喃作为近红外荧光基团,通过氰酸盐与 H_2S 之间的快速亲核反应,使近红外荧光探针信号发生变化,实现对液体样品中 H_2S 的直接检测,该方法克服了检测响应时间长的不足,但是合成荧光聚合物的成本较高。近年来,电化学传感器因成本低、易携带等特点迅速发展,张继东等^[11]将原油在密闭环境水浴加热至流动,利用空气鼓泡萃取样品中的 H_2S ,再利用电化学传感器对 H_2S 进行快速测量,实现了复杂油样中 H_2S 的快速检测,但是测量结果不够准确,且污染严重。

质谱(mass spectrometry, MS)是一种通过测定离子质荷比对待测化合物进行定性分析,根据浓度与信号强度之间的线性关系对化合物进行定量分析的方法。由于该方法具有灵敏度高、特异性强、选择性好等特点,在诸多领域得到广泛应用。1989年,耶鲁大学 Fenn 等^[12]提出电喷雾电离源后,有效地解决了质谱技术分析生物大分子的难题,但是样品分析前需要繁琐的预处理过程。为了简化分析过程,普渡大学 Cooks 等^[13]开发了可在常温常压条件下直接对样品进行电离的常压电离源,极大地提高了复杂样品中目标化合物的分析效率。随后开发了不同类型的常压电离源,如实时直接分析电离源^[14]、萃取电喷雾电离源^[15]、低温等离子体电离源^[16]和纸喷雾电离源^[17]等,不仅加快了样品分析速度、降低了分析成本,而且极大地促进了常压电离源在复杂样品分析中的应用。Madsen 等^[18]采用电喷雾电离质谱技术研究三嗪与硫化氢的反应产物,同时阐述了产物的生成途径。基于所得结论,该课题组^[19]继续对炼油厂污垢中的 H_2S 进行分析,探究污垢组成,为复杂样品中 H_2S 的检测提供了参考。Wang 等^[20]采用纸喷雾电离源-质谱技术研究不同 pH 值条件下三嗪与硫化氢的反应产物及生成机理,为深入了解三嗪去除硫化氢过程提供了实验基础。目前,常压电离源-质谱技术对 H_2S 的研究主要集中于机理探究和产物定性分析,而对 H_2S 的定量分析鲜有报道。

纸喷雾电离源-质谱技术^[21]因具有操作简单、分析速度快、重复性好、灵敏度高等特点而

被广泛应用于环境保护^[22]、医药卫生^[23]和食品安全^[24]等领域,同时也用于不同化学反应过程的监测^[25]及 H_2S 反应机理的研究^[20]。本研究将基于 H_2S 与三嗪反应可生成噻二嗪的原理,将三嗪加载于原油溶液中,通过纸喷雾电离源-质谱法对反应溶液进行快速分析,根据 H_2S 与三嗪反应产物的信号强度确定复杂油样中 H_2S 含量。基于此,探究反应条件对三嗪与 H_2S 反应效率的影响,考察方法的线性范围和精密度等,希望为快速定量检测复杂油样中 H_2S 提供方法参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

TSQ Quantum Access Max 质谱仪:美国 Thermo Fisher 科技有限公司产品,配有 Xcalibur 2.2 数据处理软件;电热恒温水浴锅:上海浦东物理光学仪器厂产品;QL-91 涡流振荡器:海门市其林贝尔仪器制造有限公司产品。

1.2 主要材料与试剂

甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、乙酸乙酯、乙腈(色谱级)、乙酸(纯度 $\geq 99.8\%$):北京百灵威科技有限公司产品;三嗪(纯度 97%):北京创新科技股份有限公司产品;硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$):天津富晨化学试剂厂产品;原油 1~6:陕西榆林长庆油田和延长石油集团产品;中速定量滤纸(直径 11 cm):杭州特种纸业有限公司产品;氩气(纯度 $\geq 99.99\%$):西安腾龙化工有限公司产品。

1.3 实验条件

1.3.1 三嗪和硫化钠标准溶液的配制 取 1.14 μL 三嗪加入到 1 mL 水溶液中,配制成 1 mL/L 三嗪标准水溶液;取 1 mg 硫化钠加入到 1 mL 水溶液中,配制成 1 g/L 硫化钠标准水溶液。

1.3.2 反应溶液的配制 取 1 μL 1 mL/L 三嗪标准水溶液、1 μL 1 g/L 硫化钠标准水溶液和 1 μL 乙酸加入到 997 μL 乙腈(或甲醇、乙醇、异丙醇、水、丙酮和乙酸乙酯)溶液中,配制成 1 mg/L 三嗪和硫化钠反应标准溶液,常温静置 2 h,备用。

1.3.3 不同酸度反应溶液的配制 将 1 μL 1 mL/L 三嗪标准水溶液转移至 998、997.5、

997、993、988、948、898 μL 乙腈溶液中,分别加入 1 μL 1 g/L 硫化钠标准水溶液,然后向上述溶液中加入 0、0.5、1、5、10、50、100 μL 乙酸溶液,使乙酸的体积百分比分别为 0%、0.05%、0.1%、0.5%、1%、5%、10%。

1.3.4 不同反应时间溶液的制备 取 1 μL 1 mL/L 三嗪标准水溶液、1 μL 1 g/L 硫化钠标准水溶液和 1 μL 乙酸加入到 997 μL 乙腈溶液中,室温下反应 0.1~9 h 后进行分析检测。

1.3.5 不同反应温度溶液的制备 将 1 μL 1 mL/L 三嗪标准水溶液、1 μL 1 g/L 硫化钠标准水溶液和 1 μL 乙酸加入到 997 μL 乙腈溶液中,在 0~70 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 2 h 后进行分析检测。

1.3.6 油样溶液的制备 将 10 μL 油样直接加入到装有 989 μL 乙腈的离心管中,再继续加入 1 μL 1 mL/L 三嗪标准溶液,充分振荡 1 min,室温下反应 2 h 后进行分析检测。

1.3.7 纸喷雾电离-质谱分析 首先将滤纸剪切成底宽 8 mm、高 13 mm 的等腰三角形,然后将 25 μL 上清液加载到纸基质表面,施加 3.5 kV 直流电压进行电喷雾分析,纸尖端与质谱进样口的距离约 8 mm,进样毛细管温度 270 $^{\circ}\text{C}$,正离子模式下记录谱图,分析过程示于图 1。采用碰撞诱导解离(CID)方式分析三嗪与 H_2S 的反应产物,选择离子监测(SRM)模式对产物噻二嗪的特征子离子(m/z 120)进行定量分析,其中质谱仪透镜电压 58 V,碰撞能 9 V。为确保分析数据的重复性和准确性,每个样品平行分析 4 次,每次分析过程从加载样品溶液到完成分析约 1 min,其中喷雾时间约 30 s。

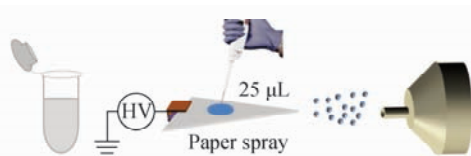


图 1 纸喷雾电离源质谱分析示意图

Fig. 1 Schematic diagram of paper spray mass spectrometry

2 结果与讨论

2.1 纸喷雾分析方法的建立

为了准确模拟样品溶液中 H_2S 含量,首先

采用硫化钠与乙酸原位反应制备 H_2S , 再利用 H_2S 与三嗪反应生成噻二嗪确定反应溶液中 H_2S 含量。三嗪分子链上有 3 个氮原子, 并含有活泼氢原子, 可与 H_2S 中的 S^{2-} 发生亲核取代反应生成噻二嗪, 其反应过程示于图 2a。采用纸喷雾质谱法对原油中 H_2S 进行分析时, 由于原油颜色深且黏度大, 直接分析会对质谱进样口造成严重污染, 将少量原油加载到含有三嗪溶液的乙腈溶液中充分反应后分析, 可以减小对仪器的污染, 反应前后溶液的对比示于图 2b。

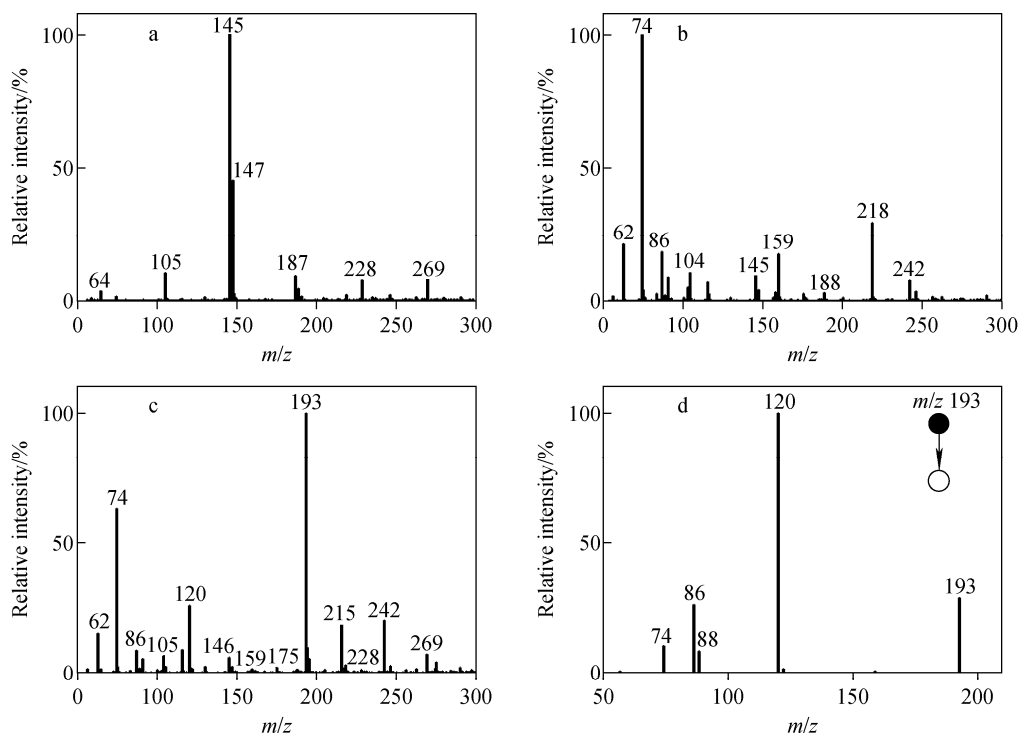
根据三嗪与 H_2S 的反应机理^[26] 可知, 硫化钠与乙酸原位反应生成 H_2S , H_2S 中 S^{2-} 取代三嗪中的 1 个氮原子生成噻二嗪(m/z 193)。为了研究反应过程, 分别对反应物进行一级质谱扫描, 硫化钠在含乙酸的乙腈溶液中生成甲胍化钠, 示于图 3a, 反应物三嗪在加载乙酸的乙腈溶液中易水解, 生成 m/z 74, 示于图 3b; 反应物充分混合反应后, 经一级质谱扫描, 反应主产物为噻二嗪(m/z 193), 示于图 3c。为了

验证主产物的结构, 采用 CID 方式进行确认, 选择丰度较高、干扰较小的碎片离子 m/z 120 作为定量离子, 其二级质谱图示于图 3d。经反



图 2 三嗪与硫化氢的反应原理(a)、反应前后对比图(b)

Fig. 2 Reaction principle of triazine and hydrogen sulfide (a), comparison of the photographic images before and after the reaction (b)



注: a. 硫化钠; b. 三嗪; c. 三嗪和硫化钠

图 3 不同物质在含 0.1% 乙酸的乙腈溶液中的一级质谱图(a, b, c)以及噻二嗪的二级质谱图(d)
Fig. 3 Mass spectra of different compounds dissolved in acetonitrile contained 0.1% HOAc (a, b, c), and MS/MS spectrum of thiadiazine (d)

应条件优化,质谱仪透镜电压 58 V,碰撞能 9 V,根据特征离子(m/z 120)的信号强度与 H_2S 浓度成正比的关系,采用 SRM 模式进行定量分析。

2.2 实验条件优化

2.2.1 溶剂优化 溶剂的极性和挥发性对 H_2S 质谱分析的灵敏度具有重要影响。本研究考察了甲醇、水、乙醇、异丙醇、丙酮、乙腈和乙酸乙酯等 7 种溶剂对反应产物噻二嗪特征离子(m/z 120)信号强度的影响,结果示于图 4a。可以看出,当采用乙腈、丙酮和乙酸乙酯等非质子化溶剂时,待测化合物的分析灵敏度明显高于水、甲醇、乙醇和异丙醇等质子化溶剂,这可能是因为质子溶剂与反应物或产物之间存在强烈的氢键作用力。对于不同类型的非质子化溶剂,乙酸乙酯易水解;丙酮在酸存在的条件下会发生缩合反应;乙腈稳定性最好,且作为反应溶剂时的分析信号最强,是其他溶剂体系的 5~50 倍。因此,后续实验选择乙腈作为溶剂。

2.2.2 酸含量的影响 酸在反应过程中提供氢离子,对三嗪与 H_2S 的反应影响显著。本实验考察了乙酸含量对产物噻二嗪特征离子(m/z 120)信号强度的影响,结果示于图 4b。可以看出,随着乙酸含量的增加,噻二嗪特征离子的分析信号强度先增强后降低;当乙酸含量低于 0.1% 时, Na_2S 转化不完全,生成的 H_2S 含量较少,特征离子的信号强度较低;当乙酸含量高于 0.1% 时,由乙酸与 Na_2S 之间的反应摩尔比可知,反应体系中酸过量,此时三嗪不稳定,导致产物噻二嗪生成速率降低,信号强度降低;当乙酸含量为 0.1% 时,信号强度最强。

2.2.3 反应时间的影响 本实验考察了不同反应时间对噻二嗪信号强度的影响,结果示于图 4c。可见,反应时间在 0.5~2 h 时,噻二嗪的信号强度随反应时间的延长而增强;当反应时间超过 2 h 后,信号强度显著下降。这是由于随着反应时间的延长, Na_2S 转化完全,产物噻二嗪的生成量增加;当反应物完全转化后,由

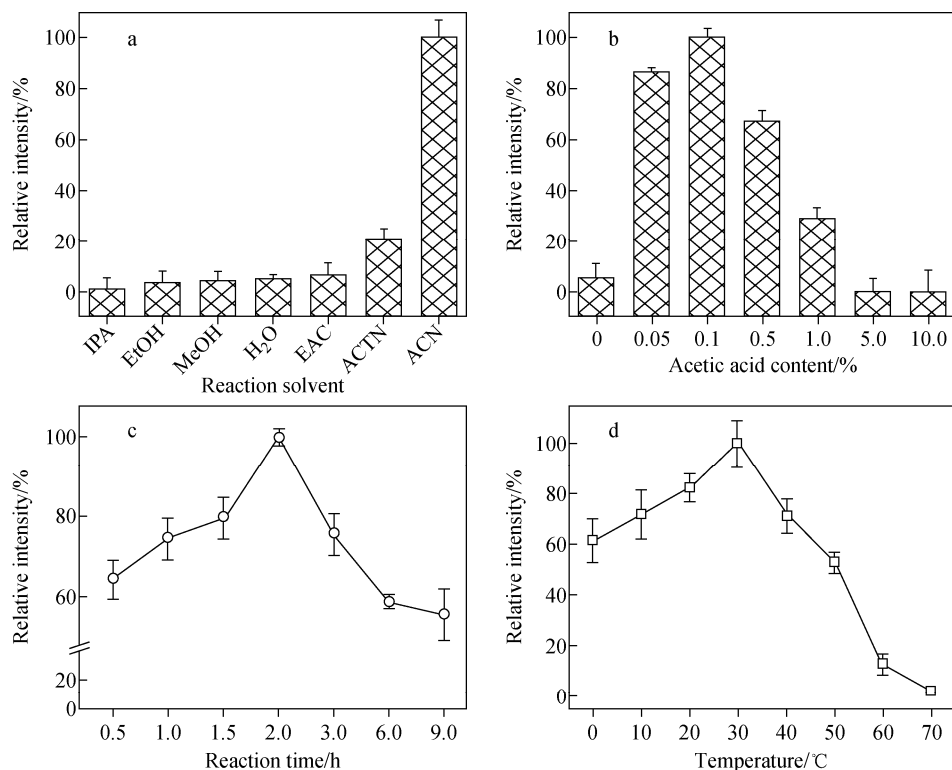


图 4 反应溶剂(a)、乙酸含量(b)、反应时间(c)和温度(d)对噻二嗪特征离子(m/z 120)分析信号强度的影响

Fig. 4 Effect of reaction solvent (a), acetic acid content (b), reaction time (c) and temperature (d) on signal intensity of thiadiazine characteristic ion (m/z 120)

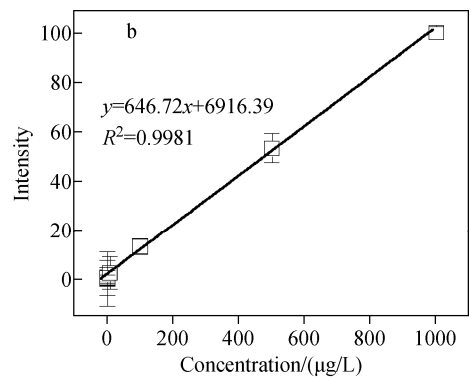
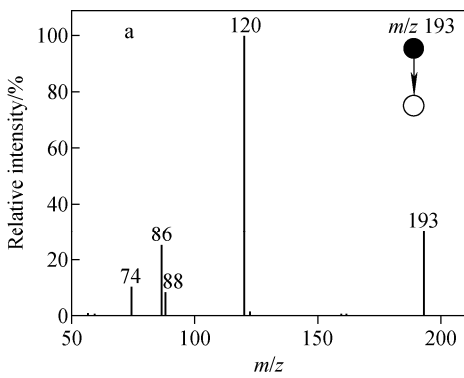
于噻二嗪的稳定性较差而分解,使其信号强度降低。

2.2.4 反应温度的影响 本实验考察了不同反应温度对噻二嗪信号强度的影响,结果示于图 4d。可见,随着温度升高,噻二嗪的信号强度呈先增加后降低的趋势;当温度为 30 ℃ 时,噻二嗪的信号强度最强。这是由于温度升高促使三嗪与 H₂S 反应生成噻二嗪,继续升高温度,三嗪水解程度增大、浓度降低,使噻二嗪的生成量减少,信号强度下降。

2.3 分析性能

2.3.1 标准曲线、检出限和精密度 准确配制 1 mg/L 硫化钠标准溶液,通过逐级稀释,得到 0.01~500 μg/L 硫化钠系列标准溶液。在优

化的实验条件下向其中加入 0.1% 乙酸和 1 μL 1 mg/L 三嗪标准溶液,采用纸喷雾质谱法对反应溶液进行定量分析,每个浓度做 4 次平行实验,结果示于图 5。可以看出,在 0.1~1 000 μg/L 浓度范围内,相关系数(R^2)为 0.998,检出限为 0.041 μg/L,相对标准偏差(RSD)为 4.27%。通过连续 5 天对 H₂S 定量分析以验证方法的精密度, R^2 均大于 0.99,结果示于附图 1(请登录《质谱学报》官网 <http://www.jcmss.com.cn> 下载,以下同)。同时考察了 1 天 6 次不同时间段的日内精密度和连续 5 天的日间精密度,结果分别为 3.04% 和 3.18%。结果表明,该方法的稳定性较好,能够满足复杂油样中 H₂S 检测的需求。



注:溶剂为乙腈,酸含量 0.1%,反应时间 2 h,温度 30 ℃,样品加载量 25 μL

图 5 纸喷雾质谱法对噻二嗪的质谱分析(a)和定量分析(b)

Fig. 5 MS analysis (a) and quantitative analysis (b) of thiadiazine by paper spray-mass spectrometry

2.3.2 方法学比较 H₂S 定量分析方法包括光谱法、电化学法、色谱法和质谱法,不同方法学的比较情况列于表 1。亚甲基蓝分光光度法是根据亚甲基蓝的颜色变化确定 H₂S 浓度,该方法的检出限低,但线性范围窄^[26];催化发光传感器利用固体催化剂对 H₂S 的特异性使催化剂表面发光,进而实现 H₂S 检测,该方法分析速度快,但检出限高^[27]、误差大;电化学传感器法是通过电化学反应产生的电流变化确定 H₂S 浓度,该方法的线性范围宽^[28],但使用寿命短;气相色谱是检测易挥发性化合物的常用方法,但在检测原油中 H₂S 时,需先在密闭环境将原油加热至流动,使其中的 H₂S 以气态形式释放,然后采用气体吹扫方法使其进入气相色谱仪进行检测,该方法的检出限低^[29],但操

作过程繁琐、分析误差大;质谱法可直接分析经有机溶剂萃取的原油反应样品,具有样品用量少、操作简单等优点。本实验采用纳升电喷雾电离源(nanoESI)-质谱法对 H₂S 进行定量分析,检出限为 0.960 μg/L,结果示于附图 2。相比以上方法,PSI 对 H₂S 分析具有更高的灵敏度和更低的检出限,分析过程所需的耗材价格低廉,同时无需对管路系统进行繁琐的洗涤等步骤,在 H₂S 定量分析方面有着良好的应用前景。

2.4 实际样品检测

分别移取 6 种 10 μL 原油样品、1 μL 1 g/L 三嗪标准水溶液和 989 μL 乙腈溶液,30 ℃ 静置 2 h 后进样分析,6 种原油样品中 H₂S 的检测结果列于表 2。可见,原油 1 中未检测出 H₂S;原油 2~6 中均检测出了 H₂S,但含量较

表 1 不同方法对 H₂S 分析性能的对比

Table 1 Comparison of the analysis performance of H₂S using different methods

方法 Method		线性范围 Linear range/(mg/L)	检出限 LOD/(mg/L)	参考文献 Reference
光谱法	亚甲基蓝分光光度法	0.1~0.8	0.004	[26]
	纳米 MgO 催化发光	2.0~200	0.8	[27]
电化学法	化学传感器检测	4~4000	2.00	[28]
气相色谱法	多维气相色谱法	1~500	0.50	[29]
质谱法	纳升电喷雾电离源	0.001~1	0.96×10^{-3}	本方法
	纸喷雾质谱技术	$0.1\times10^{-6}\sim1.0\times10^{-3}$	0.41×10^{-4}	

表 2 精密度和加标回收率实验结果(*n*=6)

Table 2 Results of precision and apiked recovery (*n*=6)

样品 Sample	测定值 Original/(μg/L)	加标量 Added/(μg/L)	加标测定值 Founded/(μg/L)	回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
原油 1	未检出	10	9.5	95.0	1.2
		100.0	92.4	92.4	3.3
原油 2	11.4	10.0	21.2	98.2	2.2
		100.0	110.5	92.1	4.5
原油 3	10.9	10.0	21.2	102.8	2.8
		100.0	110.0	91.7	4.2
原油 4	11.5	10.0	21.6	100.9	4.3
		100.0	109.3	93.9	3.1
原油 5	11.0	10.0	21.9	103.5	3.7
		100.0	110.1	91.8	2.8
原油 6	61.4	50.0	112.1	101.1	3.7
		100.0	159.8	97.4	2.0

低。在 10、50、100 μg/L 添加水平下,进行回收率测定,计算出回收率为 91.7%~103.5%,标准偏差为 1.2%~4.3%。

3 结论

本研究基于三嗪与硫化氢反应生成噻二嗪的原理,建立了一种操作简单、分析速度快、耗材低廉的纸喷雾电离源-质谱法用于检测复杂油样中硫化氢。该方法具有检出限低(0.041 μg/L)、回收率高(91.7%~103.5%)、精密度好(1.2%~4.3%)等优点,有望成为分析复杂原油中硫化氢的可选策略。

参考文献:

[1] MARRIOTT R, PIRZADEH P, MARRUGO-HERNANDEZ J J, RAVAL S. Hydrogen sulfide formation in oil and gas[J]. Canadian Journal of Chemistry, 2015, 94(4): 406-413.

[2] NATUSCH D, SEWELL J R, TANNER R L. Determination of hydrogen sulfide in air-an assessment of impregnated paper tape methods[J]. Analytical Chemistry, 1974, 46(3): 410-415.

[3] JIANG C, WANG J, LIN M, XIA B, PEI Q, SHEN C. Method of improving the efficiency of determination of hydrogen sulfide in natural gas by iodometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2017, 26(6): 82-85.

- [4] ABDALLA M A, FOGG A G, BABER J G, BURGESS C. Air-segmented continuous-flow visible spectrophotometric determination of cephalosporins in drug formulations by alkaline degradation to hydrogen sulphide and formation of methylene blue and determination of sulphide-producing impurities including cephalos[J]. Analyst, 1983, 108(1 282): 53-58.
- [5] MANGANI F, BRUNER F, PENNA N. Interferences in determination of hydrogen sulfide in air by gas chromatography with flame photometric detection[J]. Analytical Chemistry, 1983, 55(13): 2 193-2 194.
- [6] HESHKA N E, HAGER D B. A multidimensional gas chromatography method for the analysis of hydrogen sulfide in crude oil and crude oil headspace[J]. Journal of Separation Science, 2014, 37(24): 3 649-3 655.
- [7] 曾小岚,刘君,李丹,赖瑾瑾,刘建华. 离子色谱法间接检测原油中的硫化氢含量[J]. 分析测试学报, 2006, 25(6): 108-111.
- ZENG Xiaolan, LIU Jun, LI Dan, LAI Jinjin, LIU Jianhua. Indirect determination of H_2S in crude oils by ion chromatography[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2006, 25(6): 108-111(in Chinese).
- [8] 王喜全,佟岩. 荧光分光光度法测定废水中微量硫化物[J]. 理化检验(化学分册), 2004, 40(6): 322-323.
- WANG Xiquan, TONG Yan. Determination of trace sulfide in wastewater by fluorescence spectrophotometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2004, 40(6): 322-323(in Chinese).
- [9] 杜方凯,张慧,谭学才,冯德芬,罗燕妮. 基于氮掺杂石墨烯量子点/硫化镉纳米晶电化学发光传感器检测硫化氢[J]. 分析化学, 2020, 48(2): 240-247.
- DU Fangkai, ZHANG Hui, TAN Xuecai, FENG Defen, LUO Yanni. Detection of hydrogen sulfide based on nitrogen-doped graphene quantum dots/cadmium sulfide nanocrystalline electrochemiluminescence sensor[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(2): 240-247(in Chinese).
- [10] JIN Y, LIU R, ZHAN Z, LV Y. Fast response near-infrared fluorescent probe for hydrogen sulfide in natural waters[J]. Talanta, 2019, 202: 159-164.
- [11] 张继东,赵波,陈庆东,楚民生,朱亚冠,程欲晓. 液相萃取-电化学传感器法快速测定原油和燃料油中硫化氢[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(7): 5-9.
- ZHANG Jidong, ZHAO Bo, CHEN Qingdong, CHU Minsheng, ZHU Yaguan, CHENG Yuxiao. Liquid extraction-electrochemical sensor method for rapid determination of hydrogen sulfide in crude oil and fuel oil[J]. Physical Testing and Chemical Testing (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(7): 5-9(in Chinese).
- [12] JOHN B F, CHIN M M, MENG K. Electrospray ionization-principles and practice[J]. Mass Spectrometry Reviews, 1990, 9: 37-70.
- [13] COOKS R G, OUYANG Z, TAKATS Z. Ambient mass spectrometry[J]. Science, 2006, 311(5 767): 1 566-1 570.
- [14] CODY R B. Observation of molecular ions and analysis of nonpolar compounds with the direct analysis in real time ion source[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(3): 1 101-1 107.
- [15] CHEN H W, VENTER A, COOKS R G. Extractive electrospray ionization for direct analysis of undiluted urine, milk and other complex mixtures without sample preparation[J]. Chemical Communication, 2006, 42(19): 2 042-2 044.
- [16] HARPER J D, CHARIPAR N A, MULLIGAN C C, ZHANG X, COOKS R G, OUYANG Z. Low-temperature plasma probe for ambient desorption ionization[J]. Analytical Chemistry, 2008, 80(23): 9 097-9 104.
- [17] LIU J, WANG H, MANICKE N E. Development characterization and application of paper spray ionization[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(6): 2 463-2 471.
- [18] MADSEN H, SGAARD E. Use of ESI-MS to determine reaction pathway for hydrogen sulfide scavenging with 1,3,5-tri-(2-hydroxyethyl)-hexahydro-s-triazine[J]. European Journal of Mass Spectrometry, 2012, 18(4): 377-383.
- [19] MADSEN H, SGAARD E. Fouling formation during hydrogen sulfide scavenging with 1,3,5-tri-(hydroxyethyl)-hexahydro-s-triazine[J]. Liquid Fuels Technology, 2014, 32(18): 2 230-2 238.

- [20] WANG X, ZHENG Y, SHI J, GONG X, JI Y, HAN W, ZHANG Z. Elucidating the reaction mechanisms between triazine and hydrogen sulfide with pH variation using mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90: 11 138-11 145.
- [21] WANG H, LIU J, COOKS R G, OUYANG Z. Paper spray for direct analysis of complex mixtures using mass spectrometry[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 49(5): 877-880.
- [22] JJUNJU F, DAMON D E, ROMERO-PEREZ D, YOUNG I S, BADU-TAWIAH A K. Analysis of non-conjugated steroids in water using paper spray mass spectrometry[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 10 698-10 700.
- [23] 许泽汝,赵佳,郑亚君,牛志逢,向志诚,张智平. 纸喷雾软电离质谱分析性能研究[J]. *质谱学报*, 2021, 42(4): 390-399.
- XU Zeru, ZHAO Jia, ZHENG Yajun, NIU Zhifeng, XIANG Zhicheng, ZHANG Zhiping. Exploration of the soft ionization performance of paper spray mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2021, 42 (4): 390-399(in Chinese).
- [24] CHEN S, CHANG Q, YIN K, HE Q, DENG Y, CHE B. Rapid analysis of bisphenol a and its analogues in food packaging products by paper spray ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65 (23): 4 859-4 865.
- [25] PAULA C C A D, VALADARES A, JURISCH M, PICCIN E, AUGUSTI R. Paper spray mass spectrometry applied in the monitoring of a chemical system in dynamic chemical equilibrium: the redox process of methylene blue[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2016, 30 (9): 1 176-1 180.
- [26] 唐东林,张琪,柯志军,王瞧,凌彦群,阚莉,姜茂林. 亚甲基蓝分光光度法测定硫化物测定方法的改进及分析适合性判断[C]. 中国科学技术协会. 第十六届中国科协年会论文集, 2014: 164-168.
- [27] 张国义,尹智伟,李飞,蒋玲,张仟春. 纳米 MgO 催化发光检测硫化氢[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(9): 1 150-1 154.
- ZHANG Guoyi, YIN Zhiwei, LI Fei, JIANG Ling, ZHANG Qianchun. Detection of hydrogen sulfide using a cataluminescence sensor based on nano-MgO[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2017, 36(9): 1 150-1 154(in Chinese).
- [28] SHANG H, XU H, LIU Q, DU Y. PdCu alloy nanosheets-constructed 3D flowers: new highly sensitive materials for H₂S detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 289(6): 260-268.
- [29] HESHKA N E, HAGER D B. A multidimensional gas chromatography method for the analysis of hydrogen sulfide in crude oil and crude oil headspace[J]. *Separation Science*, 2014, 37 (24): 3 649-3 655.

(收稿日期:2022-01-24;修回日期:2022-04-12)