

GCMS 法结合吹扫捕集进样测定生活饮用水中二甲基二硫醚和二甲基三硫醚的含量

GCMS-473

摘要： 本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合 TEKMAR Atomx XYZ 吹扫捕集仪，建立了生活饮用水中二甲基二硫醚和二甲基三硫醚含量的检测方法。在 10~100 ng/L 浓度范围内，二甲基二硫醚和二甲基三硫醚线性相关系数均在 0.999 以上。取浓度为 30 ng/L 标样，连续 6 针测试，两组分峰面积 RSD% 均小于 3%，精密度良好。加标浓度为 40 ng/L 时，两组分的回收率在 94.7-97.3% 之间。该方法操作简单，定量数据准确可靠，可应用于生活饮用水中二甲基二硫醚和二甲基三硫醚含量的检测。

关键词： 气相色谱 - 质谱联用仪 吹扫捕集 生活饮用水 硫醚类化合物

二甲基二硫醚和二甲基三硫醚在工业领域用途广泛，可用作石油加氢脱硫用催化剂的预硫化剂，也可用作溶剂使用，这两种物质均可通过生活污水及工业废水等方式进入水环境中，主要表现为影响水体感官，带来异臭。

我国新发布的 GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》中将二甲基二硫醚和二甲基三硫醚列为附录 A 中的检测项目，并规定限值均小于 0.00003 mg/L。GB/T 5750.8-202X《生活饮用水标准检验方法 第 8

部分：有机物指标》征求意见稿中给出了这两种组分的分析检测方法，可采用吹扫捕集气质联用法分析。

吹扫捕集具有浓缩倍数高、无溶剂污染、可测定范围宽、灵敏度高等优点，能够有效检测出水中多种挥发性有机物。

本文利用岛津 GCMS 结合吹扫捕集装置，建立了生活饮用水中二甲基二硫醚和二甲基三硫醚的检测方法。该方法简单方便，灵敏度高，可为生活饮用水中二甲基二硫醚和二甲基三硫醚的检测提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX
TEKMAR Atomx XYZ 吹扫捕集仪

1.2 分析条件

吹扫气：高纯氦气
吹扫温度：20°C
吹扫流速：40 mL/min
吹扫时间：11 min

GCMS 条件：

色谱柱：SH-Rtx-624Sil MS (60 m×0.32 mm×1.80 μm)
柱温程序：70°C _30°C /min _220°C (5.0 min)
进样口温度：280°C
载气控制方式：恒流
流量：2.0 mL/min
进样方式：分流进样

脱附温度：250°C
脱附时间：2 min
烘烤温度：280°C
烘烤时间：2 min

分流比：10:1
离子化方式：EI
离子源温度：230°C
接口温度：280°C
检测器电压：调谐电压 +0.3 KV
采集模式：SIM，离子信息见表 1

1.3 样品前处理

将水样转移至 40 mL 棕色吹扫瓶中，加满至上部无空气，拧紧瓶盖，放入吹扫捕集仪自动进样盘。样品分析时，5 mL 水样被自动吸入吹扫管，之后按上述条件进行吹扫并导入 GCMS 分析。

■ 结果与讨论

2.1 标准色谱图

标准色谱图如图 1 所示，化合物相关信息见表 1，化合物质量色谱图见图 2。

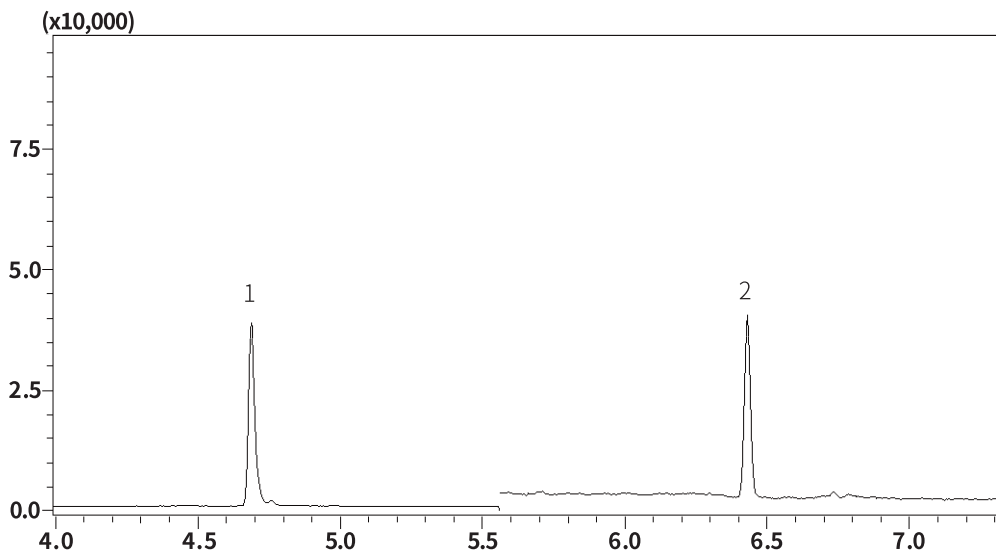


图 1 二甲基二硫醚和二甲基三硫醚标准品色谱图（浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ ）

表 1 目标物的保留时间及相关信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	二甲基二硫醚	Dimethyl Disulfide	624-92-0	4.685	94	79、46
2	二甲基三硫醚	Dimethyl trisulfide	3658-80-8	6.430	126	79、47

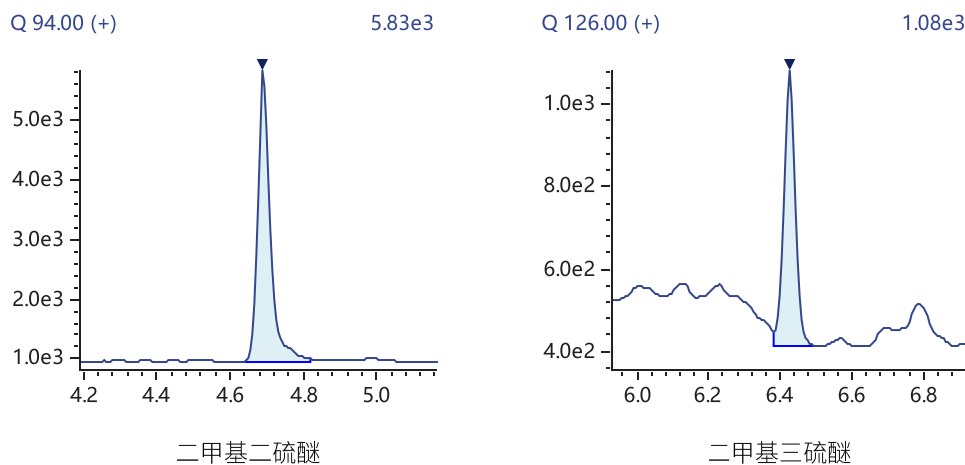


图 2 目标物质量色谱图（浓度为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ）

2.2 标准曲线和检出限

配置目标物浓度为 10、30、50、70、90 和 100 ng/L 标准系列，以浓度为横坐标，定量离子峰面积为纵坐标进行线性拟合，两组分标准曲线如下所示，根据最低点标样数据，以 3 倍信噪比计算检出限。二甲基二硫醚和二甲基三硫醚标曲相关系数及检出限如下表 2 所示。

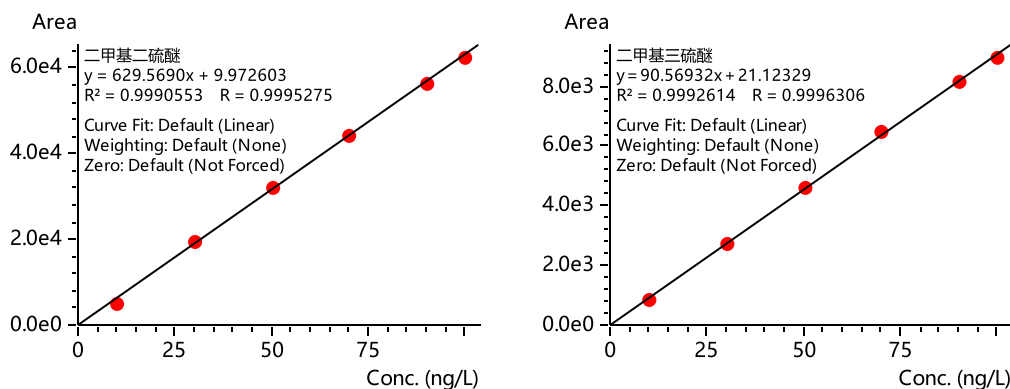


图 3 目标物标准曲线

表 2 二甲基二硫醚和二甲基三硫醚标曲相关系数和检出限

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (ng/L)
1	二甲基二硫醚	0.9995	0.098
2	二甲基三硫醚	0.9996	1.882

2.3 重复性实验

取浓度为 30 ng/L 标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，结果见表 3。

表 3 重复性结果

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	二甲基二硫醚	19187	19267	19799	20099	18898	18581	2.9
2	二甲基三硫醚	1489	1475	1421	1441	1487	1467	1.9

2.4 样品加标回收率

在空白样品中添加目标组分标准溶液，添加浓度为 40 ng/L，平行处理 3 份，样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

表 4 回收率结果

No.	化合物名称	测定结果 (ng/L)			平均回收率 (%)
		1	2	3	
1	二甲基二硫醚	37.2	37.1	39.4	94.7
2	二甲基三硫醚	39.6	41.6	35.7	97.3

2.5 实际样品测试

取某实际水样，采用以上方法进行检测，得到样品色谱图，如图 4，水样中未检测出二甲基二硫醚和二甲基三硫醚。

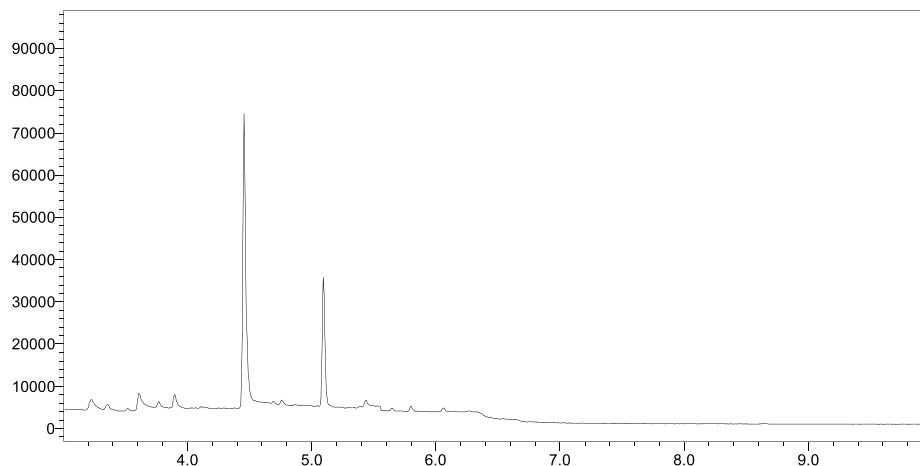


图 4 样品色谱图

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合 TEKMAR Atomx XYZ 吹扫捕集仪，建立了生活饮用水中二甲基二硫醚和二甲基三硫醚的检测方法。在 10~100 ng/L 浓度范围内标准曲线线性良好，二甲基二硫醚和二甲基三硫醚相关系数 R 均在 0.999 以上，二甲基二硫醚检出限为 0.098 ng/L，二甲基三硫醚检出限为 1.882 ng/L。取浓度为 30 ng/L 的标准溶液连续进样 6 针，二甲基二硫醚和二甲基三硫醚峰面积 RSD 均小于 3.0%，精密度良好。在 40 ng/L 的空白样品加标水平下，二甲基二硫醚和二甲基三硫醚的平均回收率在 94.7~97.3% 之间。该方法简单方便，灵敏度高，能够有效检测生活饮用水中二甲基二硫醚和二甲基三硫醚的含量。

岛津应用云

