

SPME-GCMS 法测定水中二甲基二硫醚等四种醚类致嗅物质

GCMS-479

摘要：本文参考团体标准 T/SWSTA0005-2021《水中二甲基二硫醚等四种醚类致嗅物质的测定 顶空固相微萃取 - 气相色谱质谱法》，利用岛津公司 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪以及 AOC-6000 自动进样器的 SPME Arrow 功能，建立了生活饮用水及水源水中二甲基二硫醚等四种醚类致嗅物质的测定方法。取水样加入内标溶液，经固相微萃取方式萃取后采用 SIM 模式进行检测。四种醚类化合物采用内标法进行定量，在 10~200 ng/L 线性范围内，四种醚类化合物线性关系良好，相关系数 R 均大于 0.998，各组分检出限在 0.2~1.28 ng/L 之间。取浓度为 20 ng/L 的标准混合溶液，连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 10%。该方法简单方便，灵敏度高，能够有效的监测生活饮用水及水源水中致嗅醚类物质的含量。

关键词：气相色谱质谱联用仪 固相微萃取 生活饮用水 水源水 醚类致嗅物质

SPME（固相微萃取）技术目前已成为环境、食品等行业中广泛使用的萃取技术，此技术集成了萃取、富集和解吸等多个步骤，具有分析速度快、自动化程度高、溶剂使用量少等优点。与传统的 SPME Fiber 相比，SPME Arrow 具有更大体积的吸附填料，以及更坚固的结构设计，使得其灵敏度和耐用性有了进一步的提升。

二甲基二硫醚等硫醚类化合物具有类似大蒜的刺激性气味，作为溶剂或合成农药中间体时若溶解在水源水或饮用水中，会对水源造成气味污染。

本文参考上海市供水行业协会团体标准 T/SWSTA0005-2021《水中二甲基二硫醚等四种醚类致嗅物质的测定 顶空固相微萃取 - 气相色谱质谱法》，使用 AOC-6000 和 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了生活饮用水和来源水中二甲基二硫醚、二乙基二硫醚、二甲基三硫醚、双（2-氯甲基乙基）醚的测定方法。该方法前处理过程简单，灵敏度高，重复性好，定量准确，适合于生活饮用水和来源水中四种致嗅醚类的测试。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气质谱联用仪 GCMS-QP 2020 NX
AOC-6000 自动进样器

1.2 分析条件

1.2.1 AOC-6000 条件

进样方式：SPME Arrow	样品平衡时间：10 min
萃取填料：DVB/CarbonWR/PDMS	萃取时间：30 min
老化温度：240°C	解吸时间：3 min
样品平衡温度：60°C	

1.2.2 GCMS 条件

色谱柱：Rtx-624 Sil MS, 60 m × 0.32 mm × 1.8 μm	
柱温程序：40°C (2 min)_8°C /min_100°C (2 min)_10°C /min_260°C (5 min)	
进样口温度：230°C	离子源温度：200°C
进样方式：不分流进样	色谱 - 质谱接口温度：260°C
载气控制方式：恒流	采集方式：SIM，化合物信息见表 1。
色谱柱流量：1.0 mL/min	

1.3 样品前处理

在顶空瓶中称取 2.5 g 氯化钠，加入 10 mL 测试水样，加入 20 μ L 1,2- 二氯苯 -D4 内标溶液 (20 μ g/L)，压盖密封后上机分析。

■ 结果与讨论

2.1 标准色谱图

4 种醚类化合物混合标准溶液色谱图如图 1 所示，化合物相关信息见表 1。

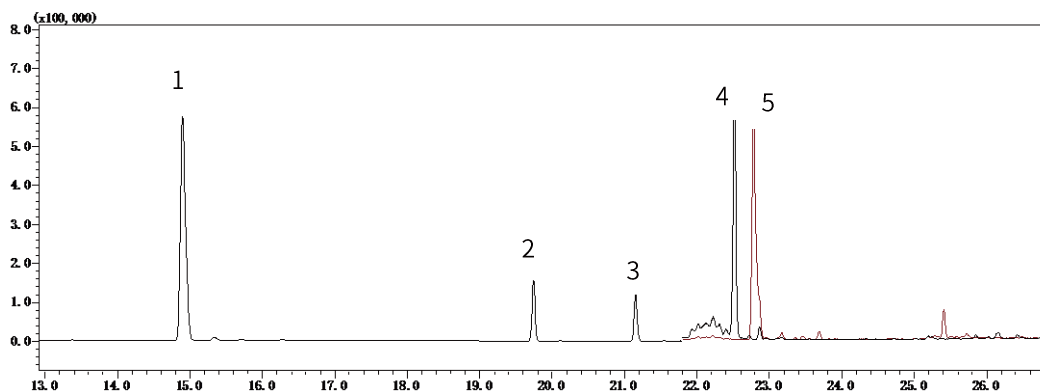


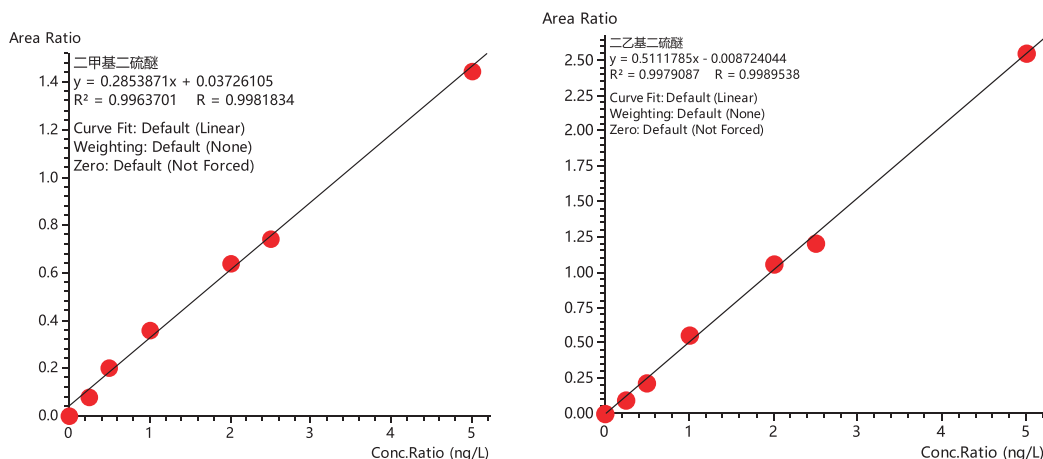
图 1 4 种醚类致嗅物质混合标准溶液色谱图 (浓度 200 ng/L)

表 1 4 种醚类致嗅物质及内标信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS	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	14.898	94	79, 45
2	二乙基二硫醚	Diethyl disulfide	110-81-6	19.743	122	94, 79
3	二甲基三硫醚	Dimethyl trisulfide	3658-80-8	21.153	126	79, 45
4	1,2- 二氯苯 -D4 (内标)	1,2-dichlorobenzene-D4	2199-69-1	22.515	150	152, 78
5	双 (2- 氯甲基乙基) 醚	bis(2-chloro-1-methylethyl) ether	108-60-1	22.778	121	79, 51

2.2 标准曲线

用纯净水配制浓度为 10、20、40、80、100、200 ng/L 的 4 种致嗅醚类混合标准溶液 (内标浓度为 40 ng/L)，经测定，各化合物浓度比作为横坐标，面积比作为纵坐标，建立内标法标准曲线，标准曲线见图 2 所示，各化合物质量色谱图见图 3 所示。以浓度为 10 ng/L 的标准溶液，按照 3 倍 S/N 计算各化合物的仪器检出限，其检出限见表 2 所示。



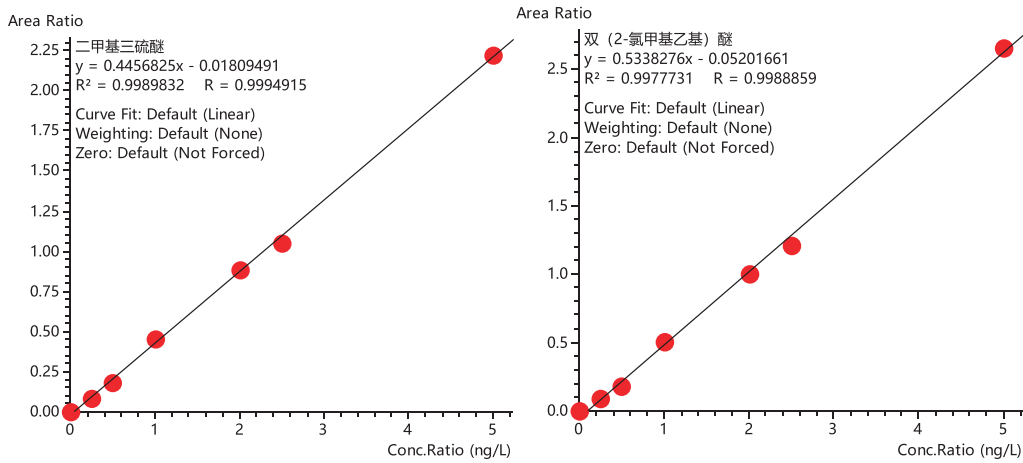


图 2 4 种醚类致嗅物质标准曲线

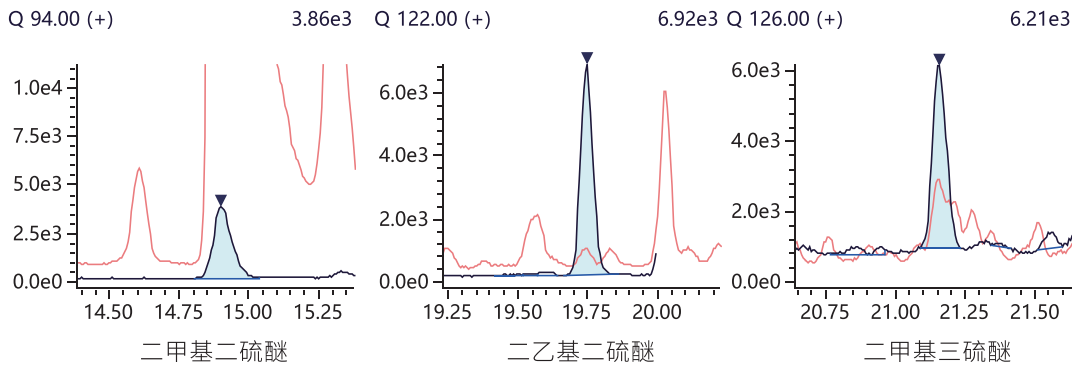


图 3 部分化合物质量色谱谱图 (10 ng/L)

表 2 4 种醚类致嗅物质曲线相关系数及检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (ng/L)
1	二甲基二硫醚	0.9981	1.28
2	二乙基二硫醚	0.9989	0.94
3	二甲基三硫醚	0.9995	0.80
4	双(2-氯甲基乙基)醚	0.9988	0.20

2.3 重复性测试

用纯净水配制浓度为 20 ng/L 的标准溶液，连续进样 6 次，考察重复性，结果见表 3。

表 3 4 种醚类致嗅物质重复性测试结果

No.	化合物名称	峰面积比						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	二甲基二硫醚	0.152	0.150	0.135	0.170	0.177	0.153	9.7
2	二乙基二硫醚	0.180	0.198	0.180	0.203	0.215	0.203	7.1
3	二甲基三硫醚	0.146	0.168	0.148	0.177	0.173	0.161	8.0
4	双(2-氯甲基乙基)醚	0.147	0.166	0.152	0.171	0.178	0.163	7.1

2.4 样品及加标回收率测试

取 10 mL 饮用水样品，加入 4 种醚类致嗅物质标准溶液，加标浓度为 20 ng/L，配制 3 个平行加标样品，进行加标回收率测试。水样和加标样品测试结果如表 4 所示。

表 4 样品加标回收率

No.	化合物名称	水样空白 (ng/L)	测定值 1 (ng/L)	测定值 2 (ng/L)	测定值 3 (ng/L)	平均回收率 (%)
1	二甲基二硫醚	N.D.	17.29	17.1	15.85	83.7
2	二乙基二硫醚	N.D.	14.63	18.24	16.94	83.0
3	二甲基三硫醚	N.D.	17.18	20.96	22.12	100.4
4	双(2-氯甲基乙基)醚	N.D.	15.85	17.65	17.65	85.3

注：N.D. 表示未检出。

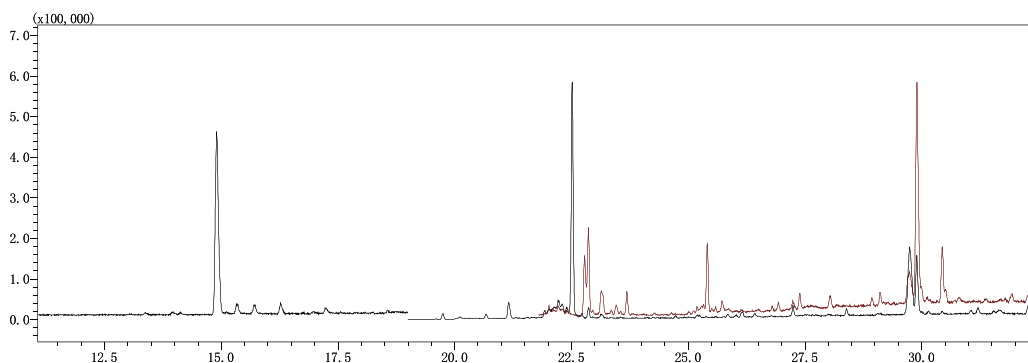


图 4 加标水样色谱图

■ 结论

本文利用岛津公司 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪以及 AOC-6000 自动进样器的 SPME Arrow 功能，建立了生活饮用水及水源水中二甲基二硫醚、二乙基二硫醚、二甲基三硫醚、双(2-氯甲基乙基)醚的测定方法。该方法操作过程简单，在 10~200 ng/L 浓度范围内，四种醚类化合物线性关系良好，相关系数 R 均大于 0.998，各化合物检出限在 0.2~1.28 ng/L 之间，样品加标平均回收率在 83.7~100.4% 之间。该方法灵敏度高，线性良好，重复性好，可适合于生活饮用水和来源水中四种致嗅醚类的测试。

岛津应用云

